



TITLE:

表面析出現象を利用したセラミックス・金属複合材料の開発に関する研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

土佐, 正弘

---

CITATION:

土佐, 正弘. 表面析出現象を利用したセラミックス・金属複合材料の開発に関する研究. 京都大学, 1992, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1992-09-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3090698>

RIGHT:

②

# 表面析出現象を利用したセラミックス・ 金属複合材料の開発に関する研究

1992 年

土 佐 正 弘

## は じ め に

タービンプレードに代表される高温機器用材料には、現在、主に金属系材料が単独で使われているが、エネルギー効率を高めるために作動温度を最高限界まで高めることが要請され、ほとんどの金属材料の使用限界温度まで達している。このような限界を越える過酷な高温腐食環境に対応できる新素材として、金属材料にセラミックスをコーティング、あるいは、固相接合した金属・セラミックス複合材料が注目されている。この複合材料は、セラミックスの欠点である脆さを靱性のある金属で補うとともに金属の欠点である高温腐食性と高温強度を高温耐食性に優れたセラミックスで補うことができ、このために次世代高性能耐熱材料となるものと期待されている。

しかしながら、金属材料とセラミックスは、原子結合状態、機械的強度特性などの材料物性がそれぞれ異なるために、両者を物理的、化学的に接合することはむずかしい。そこで、このような異種物質の接合、及び、密着を可能にするキイテクノロジーとして、材料表面、及び、接合界面での組織や構造を制御できる技術の開発が重要となっている。

表面析出現象は、金属を高真空中で加熱することにより、金属内に含まれている微量の元素や化合物が、その表面で析出する現象であり、この表面析出現象によって表面組成はバルク層とは著しく異なったものとなる。例えば、鋼中に化合物が析出している低炭素鋼やステンレス鋼のような鉄基合金を真空中で加熱すると、合金表面に窒化物や炭化物等のセラミックスが析出し、数原子層から数百Åの被覆層が2次元的に均一に形成される。したがって、このように表面析出現象は表面の構造や状態を著しく改変できるので、材料の表面および界面の制御技術への応用の可能性が大きいものと期待される。

そこで、本研究では、このような表面析出現象を利用して材料の表面や界面の構造や組成を制御することにより、金属系材料に対するセラミックスのコーティング膜の密着性の改善、及び、金属材料とセラミックス焼結体の固相接合体の強度の増加を試み、優れた特性を持つ次世代高性能複合材料の開発をめざした。

# 目 次

## 第1章 序 論

1. 1	高温材料の動向とセラミックコーティングの必要性	1
1. 2	セラミックス・金属複合材料開発とその問題点	6
1. 2. 1	セラミックコーティング	6
1. 2. 2	コーティング膜の密着性	10
1. 2. 3	固相接合	11
1. 3	密着性・接合性に影響する表面偏析と表面析出	14

## 第2章 ステンレス鋼表面に作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性

2. 1	緒 言	17
2. 2	実験方法	17
2. 3	実験結果	19
2. 3. 1	作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の分析	19
2. 3. 2	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性の評価	21
2. 3. 3	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とSUS321鋼基板との界面	22
2. 4	考 察	27
2. 4. 1	SUS321鋼の表面組成	27
2. 4. 2	TiCの析出機構	30
2. 4. 3	密着性改善の機構	30
2. 5	結 言	33

## 第3章 Fe-C-Ti系合金表面に作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性

3. 1	緒 言	35
3. 2	実験方法	35
3. 3	実験結果	36
3. 3. 1	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性の評価	36
3. 3. 2	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と14C合金基板との界面	38
3. 3. 3	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と47C合金基板との界面	41
3. 4	考 察	44
3. 4. 1	Fe-C-Ti合金の表面組成	44



3. 4. 2	TiCの析出による密着性改善の機構	50	6. 3. 3	鋼基板の深さ方向の分析	84
3. 4. 3	グラファイトの析出による密着性劣化の機構	51	6. 3. 4	純鉄基板	88
3. 4. 4	イオウの偏析による密着性劣化の機構	52	6. 3. 5	TiC膜の密着性評価	90
3. 5	結 言	52	6. 4	考 察	92
第4章	ステンレス鋼表面に作製した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の密着性		6. 4. 1	TiCの表面析出機構	92
4. 1	緒 言	55	6. 4. 2	TiNの表面析出機構	92
4. 2	実験方法	55	6. 4. 3	SUS304鋼と純鉄の析出挙動の相違	93
4. 3	実験結果	56	6. 4. 4	TiC膜の密着性改善	93
4. 3. 1	作製した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の分析	56	6. 5	結 言	94
4. 3. 2	$\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の密着性の評価	57	第7章	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体とステンレス鋼の固相接合	
4. 3. 3	$\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜とSUS321鋼基板との界面	58	7. 1	緒 言	95
4. 4	考 察	61	7. 2	実験方法	96
4. 5	結 言	63	7. 3	実験結果	98
第5章	ステンレス鋼表面に作製したTiC膜の密着性		7. 3. 1	接合性	98
5. 1	緒 言	65	7. 3. 2	接合体の作製と接合力の測定	100
5. 2	実験方法	65	7. 3. 3	接合界面の分析	102
5. 3	実験結果	67	7. 4	考 察	103
5. 3. 1	TiC膜の亀裂の発生挙動	67	7. 4. 1	接合強度	103
5. 3. 2	TiC膜とSUS321鋼基板との界面	68	7. 4. 2	接合機構	104
5. 4	考 察	71	7. 5	結 言	105
5. 4. 1	TiCの析出による密着性改善の機構	71	第8章	総 括	107
5. 4. 2	傾斜組成構造による密着性改善の機構	71	参考文献		111
5. 5	結 言	76	発表論文題目		115
第6章	$\text{Ti}^+$ イオン注入したSUS304ステンレス鋼と純鉄の 表面組成とその表面に作製したTiC膜の密着性		謝 辞		117
6. 1	緒 言	77			
6. 2	実験方法	78			
6. 3	実験結果	80			
6. 3. 1	注入 $\text{Ti}^+$ の状態	80			
6. 3. 2	鋼基板表面の組成変化	82			



## 1. 1 高温材料の動向とセラミックコーティングの必要性

タービンプレードに代表される高温機器に使用される金属材料は、その特性として、主として高温強さと耐高温腐食性が要求される。材料特性のうち比較的穏やかな腐食環境においては、高温強さにより決まる使用限界温度が、耐高温腐食限界の温度より低いため、高温強さの方がより重要な材料特性となる。しかしながら、燃焼ガス中に硫黄化合物やハロゲン化合物などを含み激しい加速酸化を起こすような環境中では、耐高温腐食性が重要となる。表1.1<sup>1)</sup>に代表的な高温機器における腐食環境とその環境下で起こる腐食現象を示す。ガスタービンやボイラー、または、各種エンジン、ごみ焼却炉などの高温機器は、各種燃焼ガス中で使用され、そこでの腐食雰囲気は、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $SO_2$ 、ハロゲン化合物などから構成されるために、非常に激しい腐食環境となっている。さらに、金属材料の高温腐食挙動は、以上のような化学的環境のみならず、熱的環境、力学的環境にも依存する。例えば、装置の起動、停止にともなって加熱、冷却が繰り返されると、金属とその表面に生成した酸化膜の熱膨張係数の差により、保護性の酸化膜が破壊されるため、高温腐食が加速される。また、多くの装置は回転による遠心力、または振動による繰り返し応力など、高荷重下であり、このため、酸化皮膜が破壊され、高温腐食が加速される。表1.2<sup>2)</sup>に、ガスタービンプレードにたいして、想定されている化学的環境、熱的環境、及び、力学的環境をまとめて示すが、高温強さと耐高温腐食性のなお一層の向上が要求されていることがわかる。

発電用ガスタービンや航空機用ジェットエンジンなどはその出力を増すために作動温度を高めたいという強い要請があり、そのためにタービンプレードやディスクに使用される材料には常に高温強さと耐高温腐食性の改善が要求されている。実際、これまでにガスタービンの作動温度の上昇は材料の改善とブレードの冷却設計の改善により、達成されてきた。図1.1<sup>3)</sup>は種々の耐熱合金の耐用温度の上昇をグラフにまとめたものである。なお、耐用温度は応力 $15\text{ kgf/mm}^2$ のもとで360ksでクリープ破断を生じる温度で示してある。材料それ自体の改善による耐用温度の上昇は著しく、この30年余りの間に約300Kの上昇を示していることがわかる。Ni基合金が耐熱合金



表 1.1 高温の腐食環境と腐食現象<sup>1)</sup>

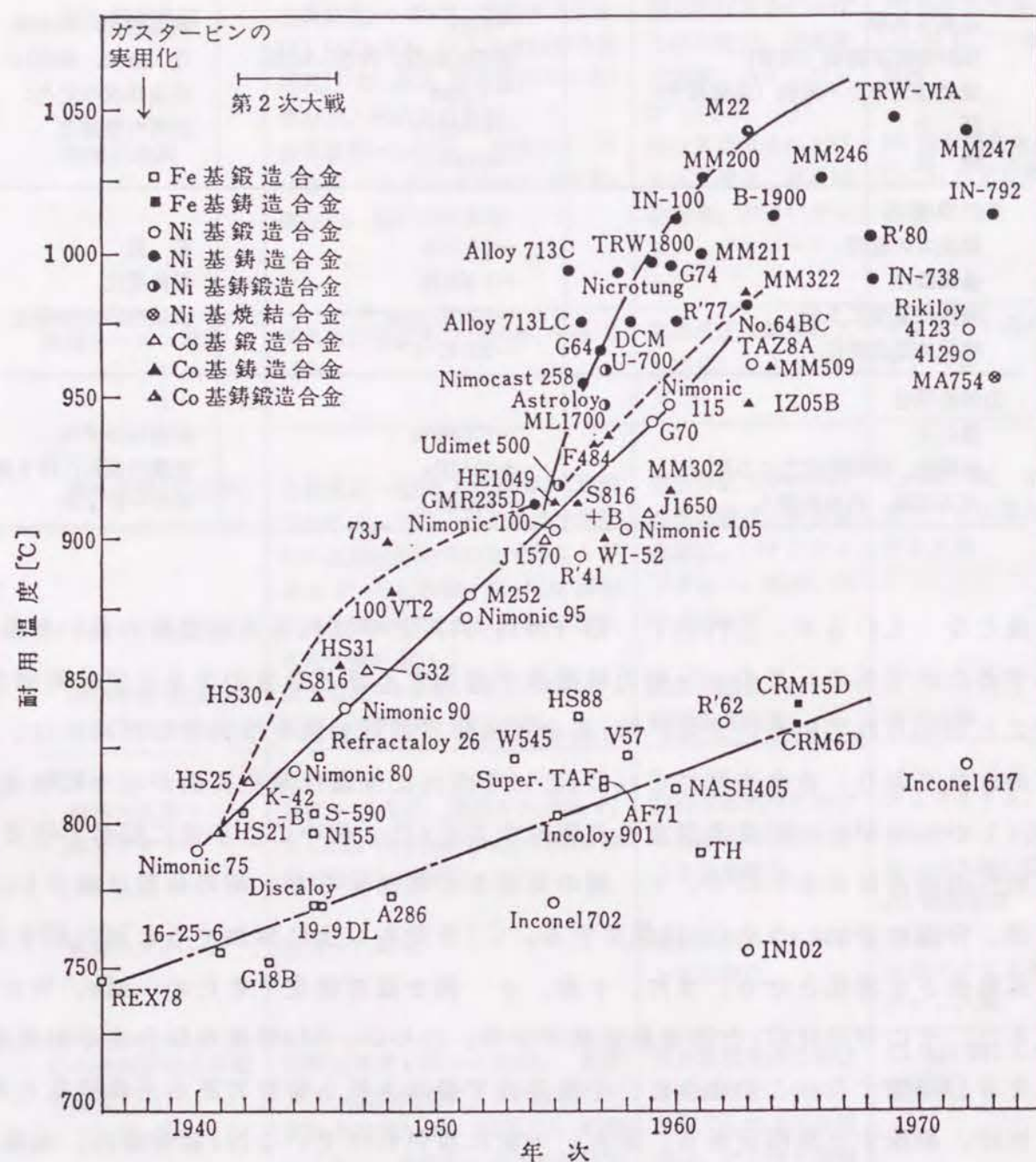
機器またはプロセス	腐 食 環 境	腐 食 現 象	主要使用材料・ 表面処理
ガスタービン 航空機用動翼	金属温度 $\sim 1300\text{K}$ ; 燃焼ガス ( $\text{O}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{SO}_2$ などを含む複合雰囲気); $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 系溶融灰の付着; 遠心力, 熱応力の負荷	複合雰囲気中における高温酸化, 高温硫化腐食; エロージョン	Ni 基耐熱合金; Cr, Si などの表面被覆
発電用動翼	金属温度 $\sim 1050\text{K}$ ; 燃焼ガス; V 化合物・ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 系溶融灰の付着; 遠心力, 熱応力の負荷	複合雰囲気中における高温酸化, 高温硫化腐食, パナジウムアタック; エロージョン	Ni 基耐熱合金; Cr, Al などの表面被覆
蒸気タービン動翼	高温高圧水蒸気 ( $\sim 840\text{K}$ , $\sim 24.6\text{MPa}$ )	高温高圧水蒸気による酸化; エロージョン	フェライト系ステンレス鋼
ボイラ 過熱器管(火災側)	金属温度 $\sim 880\text{K}$ ; 燃焼ガス(燃焼方法によっては, ボイラ内で局部的に還元性雰囲気の生ずることがある.); V 化合物・ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶融灰の付着(石炭燃焼の場合にはFe, K化合物が多い.)	複合雰囲気中における高温酸化, 高温硫化腐食, パナジウムアタック, 浸炭; エロージョン	Cr-Mo 鋼, オーステナイト系ステンレス鋼
過熱器管(蒸気側) 空気予熱器など	蒸気温度 $\sim 840\text{K}$ ; 圧力 $\sim 25\text{MPa}$ 温度 $470\text{K}$ 以下; 硫酸凝縮	水蒸気酸化 硫酸露点腐食	低合金鋼
自動車 排気ガス用サーマルリアクタ	温度 $\sim 1370\text{K}$ ; 燃焼ガス (Pb, P, S, Cl, Br 化合物の存在); 加熱, 冷却の繰返し; 振動	複合雰囲気中における高温酸化; PbO による加速酸化	フェライト系, オーステナイト系ステンレス鋼; Cr, Al 表面被覆
触媒コンバータ	温度 $\sim 1120\text{K}$	複合雰囲気中における高温酸化	フェライト系, オーステナイト系ステンレス鋼
ごみ焼却炉ボイラ過熱器管	燃焼室温度 $1020\sim 1220\text{K}$ ; 燃焼ガス (重油燃焼ボイラに比較して $\text{SO}_2$ は少ないが, $\text{HCl}$ , $\text{Cl}_2$ が著しく多い, 局部的に還元性雰囲気になることがある.)	複合雰囲気中における高温酸化, 特に, $\text{HCl}$ , $\text{Cl}_2$ による加速酸化, アルカリ溶融塩による高温腐食; エロージョン	Cr-Mo 鋼; Cr 表面被覆
石油精製・石油化学 原油蒸留	温度 $570\sim 720\text{K}$ ; 常圧または減圧; $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{HCl}$ の発生	硫化	Cr-Mo 鋼; 溶融 Al めっき

表 1.2 ガスタービン動翼の作動環境<sup>2)</sup>

作 動 環 境	現 象
化学的環境 過剰空気率 燃料中の不純物 (硫黄) 燃焼空気中の不純物 (海塩粒子) 圧 力 流 速	$\sim 12\%$ 通常 $0.01\%$ , 許容 $0.03\%$ $\sim 1\text{ppm}$ $\sim 2.5\text{MPa}$ $\sim 600\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 高温酸化, 高温硫化 (全面, 局部); 合金組成の変化; 表面の粗雑化
熱的環境 燃焼ガス温度 金属温度 局所的な温度こう配 時間的な温度変化	$\sim 1670\text{K}$ $\sim 1320\text{K}$ $\sim 200\text{K}\cdot\text{mm}^{-1}$ $\sim 100\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ 拡 散 組織変化 機械的応力の発生
力学的環境 遠心力 場所的, 時間的応力こう配 ガス流速, 異物の混入	$\sim 170\text{MPa}$ $\pm 30\text{MPa}$ $\sim 600\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 繰返しひずみ 被覆の割れ, はく離 エロージョン

の主流となっているが, これは  $\gamma'$  相 ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) と呼ばれる高温強度の高い結晶が生成するためである。この  $\gamma'$  相の体積率が増加するほど合金のクリープ破断強さが増すことが知られている。また, Ni 基合金の耐高温腐食性を改善するためには, Cr が添加されており, 合金表面に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  という優れた保護性酸化皮膜が均一に形成される。しかしながら, 耐高温腐食性に寄与する Cr は  $\gamma$  相中では多量に固溶しうるが,  $\gamma'$  相への固溶は少ないので,  $\gamma'$  相の体積率が増加すると  $\gamma$  相の体積は減少し, その結果, 合金に添加しうる Cr は減少する。Cr を飽和以上に添加すると別の相を析出し, 高温強さを劣化させる。また,  $\gamma$  相,  $\gamma'$  相を固溶強化するため, Mo, W を添加すると, その分だけ Cr の固溶量は減少する。さらに, Mo の存在は合金の耐高温腐食性を著しく害する。このように, 耐熱合金で要求される特性である高温強度と高温耐食性は, 相反する傾向がある。現在, 一般に用いられている Ni 基合金は, 高温強度を高めることを目的に合金設計がなされ, 改良が加えられているために, 高温耐食性に関しては必ずしも満足すべきものでない。そこで, 強い高温強度を保ったまま, 高温耐食性を向上させるためには, 合金自体に手を加えずに合金表面について高温耐食性を目的とした処理が必要となる。





高温腐食環境に対する表面処理法として、セラミックスをコーティング、あるいは固相接合した金属・セラミックス複合材料の開発が注目されている。この複合材料は、セラミックスの欠点である脆さを、韌性に優れた金属で補うとともに金属の欠点である高温腐食性を高温耐食性に優れたセラミックスで補うことのできるものと期待されている。そこで、まず、1.2では、各種蒸着法の利点と欠点を検討し、セラミックコーティングに適切なプロセスを選定した。

金属・セラミックス複合材料の作製の問題点は、金属材料とセラミックスは、原子結合状態、機械的強度などの材料物性がそれぞれ異なるために両者を物理的、化学的に接合することが難しいことである。そこで、この問題を解決するキイテクノロジーとして、セラミックス系材料と金属系材料の表面、および、両者の接合界面の構造や組成を制御できる方法の出現が待たれている。この制御法としては1.3で述べる表面析出現象が有望であると考えられる。これは、表面析出現象が、合金表面を容易にセラミックスで覆うことができる点で、表面の著しい改質手法となるものと予想されるからである。したがって、この表面析出現象の表面界面制御技術への応用は、金属系材料に対するセラミックスのコーティング膜の密着性の向上、及び、セラミックス／金属固相接合体の作製に結びつき、さらには、次世代耐熱合金の有力な候補となる優れた特性を持つ高性能複合材料の開発につながるものと期待できる。



## 1.2 セラミックス・金属複合材料開発とその問題点

### 1.2.1 セラミックコーティング

蒸着法は、種々の材料を基板の表面にその形状の制約をあまり受けずに被覆できる気相プロセスである。そこで、この蒸着法を耐熱・耐食・耐摩耗性に優れる材料であるセラミックスの被覆法として利用することにした。高融点物質であるセラミックスを金属表面に蒸着法により被覆する方法としては、主に、溶射法、化学蒸着法（CVD法）、及び、物理蒸着法（PVD法）の3つの方法が挙げられる。溶射法は、アークやプラズマ等の熱源を用いて金属やセラミックス等の粉末を溶かして材料表面に吹き付けることにより被覆膜を作製する方法である。CVD法は、高温に加熱された基板表面に、反応ガスを流すことによってセラミックスの反応生成物を膜状に析出被覆する方法である。PVD法は真空中で膜成分を原子状、あるいは、分子状の形で飛散させ、これを基板表面上に析出被覆させる方法である。

これらの方法の中で、PVD法が以下の点で他の2者よりも優れている。

①被覆セラミックスの選択の自由度がきわめて大。②基板温度を低温から高温まで任意に変えて、膜構造の制御が可能。③高純度の膜が得られる。④蒸着物質と雰囲気ガスとを反応させることにより、反応生成物膜の作製が可能。⑤優れた密着性が得られる。⑥基板表面と同じ様に平滑な被覆膜が得られる。⑦工程の連続化、あるいは、複合化などのプロセス設計が容易。⑧有害物を使ったり、生成されることがないので、無公害である。

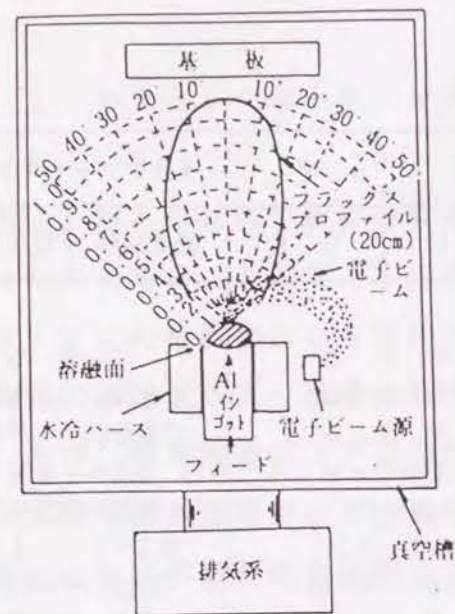
PVD法には、主として、真空蒸着、スパッタ蒸着、及び、イオンプレーティングの3つの方法がある。PVDの3種類の被覆法の比較表と装置の蒸着動作の模式図を表1.3と図1.2にそれぞれ示す<sup>4)</sup>。真空蒸着はプラズマを使っていないのに対し、スパッタ蒸着、及び、イオンプレーティングの2つの方法はプラズマを積極的に利用している。すなわち、イオンや中性粒子を作って、その働きを利用している。これにより密着性の良い皮膜を得ることができる。金属表面に異種材料であるセラミックスを被覆する場合には、セラミックコーティング層と下地金属基板との密着性をいかにして高めるかが重要な課題となっている。そのためセラミックコーティングには、スパッタ蒸着、及び、イオンプレーティングの2つの方法を用いることが適切である。

表1.3 PVDの3種類の被覆法の比較表<sup>4)</sup>

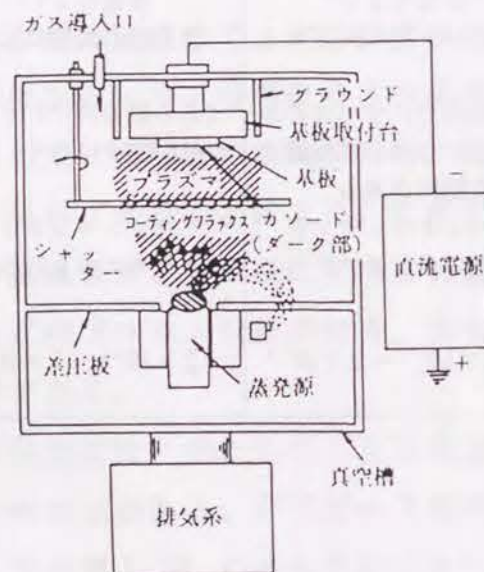
	真 空 蒸 着		ス パ ッ タ		イオンプレーティング	
	抵抗加熱	電子ビーム	D C	R F	抵抗加熱	電子ビーム
コーティングされる物質						
低 融 点 金 属	で き る		で き る		で き る	
高 融 点 金 属	できない できる		で き る		できない できる	
高 温 酸 化 物	できない できる		で き る		できない できる	
粒子エネルギー	0.1~1 e V		1~10 e V		0.1~1 e V	
蒸発原子イオン	—		—		数百~数千 e V	
堆積速度 μ/m	0.1~3 1~75		0.01~0.5		0.1~2 1~50	
膜の外観	光沢 光沢~半光沢		半光沢~つや消し		半光沢~つや消し	
密 度	低温では低密度		高 密 度		高 密 度	
ピンホール	低温では多い		少 な い		少 な い	
基板と膜の境界層	熱拡散処理をしなければ シャープ		かなりシャープ		拡散層がある	
密 着 度	あまりよくない		かなりよい		非常によい	
膜の純度	蒸発材の純度による		ターゲット材の純度による		蒸発材の純度による	
つきまわり (複雑な形状に対して)	蒸発源に直面する面にのみコートされる		(限度内で) すべての面に完全につくが電極構造により制約がある		(ある限界内で) すべての面に完全につく	
コーティング前の基板の 表面処理	真空中加熱ガスまたはグロー放電クリーニング		スパッタエッチング (逆スパッター)		スパッタエッチング (プロセス中も行われている)	
通常用いられる圧力 (Torr)	10 <sup>-5</sup> ~10 <sup>-6</sup>		1.5×10 <sup>-1</sup> ~2×10 <sup>-2</sup>		2×10 <sup>-1</sup> ~5×10 <sup>-3</sup>	

スパッタ蒸着法は、スパッタリング現象を利用したコーティング法である。スパッタリング現象は、固体の表面に高エネルギーの粒子を衝突させると、その固体の表面の原子分子が、それらの高エネルギー粒子と運動量を交換して表面から外へはじき出される現象である。このようなスパッタリング現象を用いた蒸着法の中でもっとも簡単な方法は2極直流スパッタ蒸着法である。この方法は、真空チャンバー全体を放電

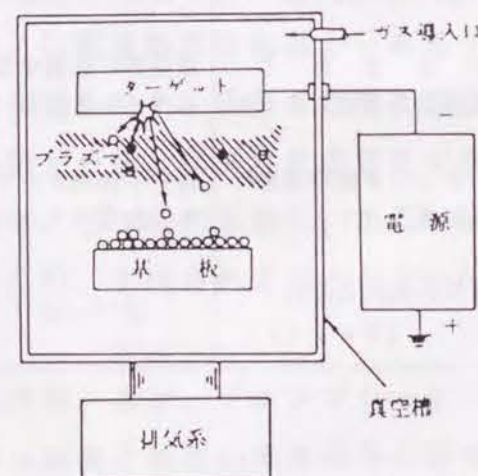




(a) 電子ビーム蒸発源を備えた蒸着法  
(電子ビームの蒸発分布も示す)



(b) イオンプレーティング法



(c) スパッタ法 (直流)

図 1.2 PVD装置の動作の模式図<sup>4)</sup>

管として、放電用のガスを導入し、2極直流のグロー放電を行うことにより、陰極面（ターゲット）から放出されたスパッタ原子が、ターゲットに対面する陽極面（基板）上に堆積して被膜を形成させる方法である。2極直流スパッタ法は簡便な方法であるが、放電時のガス圧が高かったり、また、正イオンの帯電のためにセラミックスのような絶縁体のスパッタリングができないという欠点があった。この問題点を解消する方法として考えられたのが高周波スパッタリング装置である。この装置の開発によって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等の蒸気圧の低い絶縁体の被膜が作製できるようになった。このプロセスは、絶縁体ターゲットに高周波電圧が印荷されると、ターゲットはほんの僅かの時間、正になることはあっても、大部分の時間は負電位になっていることを利用している。高周波スパッタリングの蒸着速度を上げるための方法として、高周波マグネトロンスパッタ蒸着法が挙げられる。この方法は、ターゲット下部に磁石を配置することによってターゲット上に不均一な曲がった磁力線を漏洩させるもので、ターゲット面に水平なこの磁力線と直交する電界により電子をターゲット上を旋回させることによって放電電流密度を高めることができ、このために高い蒸着速度が得られる。そこで、本研究では、このようにセラミックスを容易に被覆できる高周波マグネトロンスパッタ蒸着法を $\text{Al}_2\text{O}_3$ （第2章と第3章）と $\text{Si}_3\text{N}_4$ （第4章）の各被覆膜作製に採用することにした。

Mattoxによって開発されたイオンプレーティング法<sup>5)・6)</sup>は、真空蒸着法に比べ、蒸着膜の密着性が強く、また、比較的密着性に優れているスパッタ法よりも、蒸着速度が格段に早いという長所を持っている。イオンプレーティング法は、雰囲気ガス中で気体放電を起こさせ、蒸発粒子をイオン化させて活性状態にして、これを雰囲気ガスと反応させることよりセラミックス被覆膜を作製するコーティング法である。この被覆法は、セラミックス皮膜は金属蒸気と活性ガスとの化学反応で作るが、基板表面は、スパッタリングのエッチング効果で洗浄するという真空蒸着法とスパッタリング法とを混合した方法であるために、膜の析出速度が速くなるとともに、膜の密着性も増大するという利点を持っている。また、蒸着源から見た影の部分への回り込みが比較的大きいため、歯車やねじなど複雑な形状の基板への被覆も可能となっている。本研究では、このように高周波マグネトロンスパッタ法よりも高速で密着性の高いセラミック皮膜が得られるイオンプレーティング法をTiCの皮膜作製法に採用することにした。



## 1. 2. 2 コーティング膜の密着性

基板上に作製したセラミックコーティング膜の機械的性質としては、密着性、硬さ、内部応力、弾性などが挙げられるが、この中で、密着性がセラミック被覆材の実用上の性能を左右する最も重要な特性である。密着性を表す因子としては、ミクロ的にはファンデルワールス力の大きさがあり、マクロ的には接着性を示す濡れ性の大小がある。さらに、実用上の観点からは皮膜の剥離や割れの有無や大きさなどがある。

ファンデルワールス力は皮膜原子と基板原子の相互作用の中で最も一般的に存在しているものであり、永久双極子の配向、誘導双極子の発生、分散効果などを含んでいるが、この中では分散効果が大部分を占める<sup>7)</sup>。この分散効果によるA原子(皮膜)とB原子(基板)との相互作用エネルギーはA原子とB原子との距離の $-6$ 乗に比例する。

マクロ的に考えると表面の濡れ性は密着性と関係があり<sup>8)</sup>、表面をよく濡らすものは密着性が良い。表面エネルギーの大きな物質の表面を表面エネルギーの小さい物質で覆うと濡れが生じやすくなり、このことは密着性が良くなることを示す。

しかしながら、PVD法を用いて作製したセラミック皮膜の密着性の良否に大きく影響する要素には、実用上、上述した以外の混合、拡散、また、投錨効果が挙げられる。PVD法により膜を作製する際には、基板表面に高速粒子の入射や放出が起きる。このため、膜原子と基板原子の混合や相互拡散等が生じ、膜・基板界面の急峻性が緩慢になったり、界面が消失したりする。このために、密着性はバルクの凝集性に近くなり、界面が急峻なものよりも優れたものになる<sup>9)</sup>。雰囲気や基板中のガス分子が拡散し、膜・基板界面化合物の中間層が形成される場合にも密着性が増加する<sup>10)</sup>。また、基板表面の凹凸に膜が入り込み、ちょうど錨を降ろしたように膜が基板に固定されると、密着性が高まることがある。これは釘打ち作用、あるいは、投錨効果と呼ばれている機構である<sup>11)</sup>。

蒸着膜の密着性の測定法は、一般的には、膜の表面に接着剤でテープやリヴェットを貼り付けて、膜を引っ張ったり、引き剥したりするのに要する力やエネルギーを求めるという引張り法や引き剥し法などが挙げられる<sup>12)</sup>。しかしながら、この方法は、ガラス板上の金属膜などに代表される低い密着性を評価する方法が大部分で、スパッタ蒸着膜やイオンプレーティング膜のような優れた被覆膜の密着性を評価するためには、直接、力を膜に加えて引き剥がさなければならない。スパッタ膜などに適用でき

る方法としては引掻き法<sup>13)</sup>・<sup>14)</sup>や圧痕法<sup>15)</sup>がある。これらの手法は半定量的な機械的手法であるが、その測定が容易なために一般的によく用いられている。引掻き法は、針を膜に押し付けながら荷重をかけて動かし、引掻きによって膜を基板から引き剥すのに要する限界荷重を求める方法である。圧痕法は、荷重をかけた圧子によって生じた膜の圧痕割れの形状から密着性を評価する方法である。耐熱セラミック被覆膜の密着性を測定する場合には、試料を加熱冷却することにより、熱膨張の差を利用して膜の密着性を評価する熱的手法<sup>16)</sup>がある。この方法では物理的に意味のある量に結び付けるのは難しいが、実用的に有効な被覆膜の密着性に対する評価が得られる。

本研究では、このように熱サイクルを利用した衝撃試験を被覆膜の密着性評価法(第2章、第3章、第4章、第5章、第6章)として採用し、また、加熱前後の密着性の変化の観察(第3章)には引掻き法を用い、さらに、イオン注入により界面が改質された場合の密着性の評価(第6章)には圧痕法も用いることにした。

## 1. 2. 3 固相接合

固相接合は、セラミックスと金属の異種物質のバルク同士を接合するプロセスである。その接合方法は、一般に加熱や加圧などの操作が、単独、もしくは、複数、組み合わさったものからなる。このため、固相接合プロセスは、スパッタ蒸着法などの気相被覆法に比べ、接合する材料の表面形状に制約があるものの、スパッタ蒸着装置などの特殊な機器を必要としないので、容易に大型のセラミック/金属接合体を作製することができる。接合時の加熱によって液相を生じる場合と固相のままである場合とにより、固相/液相系接合法と固相/固相系接合法の2種類に分類できる。固相/液相系接合法はいわゆるろう付である。以下、各種接合法について説明する。

ろう付法は金属とセラミックスとの間にろう材を挿入し、加熱により、ろう材を溶融し接合を行なう方法である。ろう付法を用いることにより、低い温度で接合できるために、金属系母材の変形・寸法精度が低下しにくく、母材の特性劣化も少なくすむとともに、セラミックス母材の破壊につながりやすい残留応力も小さくなるので、良好な接合部が得られる。このような理由で、セラミックス/金属接合には、固相/液相系接合法がもっとも多く採用されている。ろう材としては、インジウムやTi-Niなどの金属系ろう材と $B_2O_3$ -PbO-ZnO系や $CaO-Al_2O_3-MgO-B_2O_3$



系の酸化物系ろう材がある。ろう付法の一つであるテレフンケン法は、Mo、Mo-MnやWなどの微粉末と有機バインダーの混合物をセラミックスの表面に塗布して、加湿水素中でメタライジング処理を行なった後、さらにNiメッキし、ろう材を用いて金属と接合する方法であり、現在最もよく使用されている接合法である。その他には、蒸着法があるが、この方法は、セラミックスをその表面を加熱しながらTiやMoの蒸着によりメタライジングした後、銀ろうなどのろう材を用いて金属と接合する方法で、高い接合強度が得られている<sup>17)</sup>。

固相／固相系接合法は、接合界面の構造から接合法を大きく分類すると、2種類に分かれる。一つは、接合界面に拡散相や反応相が形成される接合で、もう一つは、単分子、または、数分子オーダーでの直接接合である。このプロセスも接合を容易にするために加熱しながら加圧することが多い。この方法は、ろう付けやテレフンケン法などと比べ、複雑な中間相の作製を行なわなくてすむ分、簡単であるが、比較的高温での加熱が必要であるという問題点がある。表1.4にこの接合法の基礎的データベースとして、金属とセラミックスを高温で接触接してみた場合に、その接触面の状態がどのようなになるかについてまとめた例を示す<sup>18), 19)</sup>。酸化物系セラミックスには4タイプの状態に分類されるが、炭化物系セラミックスと窒化物系セラミックスは、界面で反応層を形成して接合する場合が多いことがわかる。

本研究では、このような界面層をあらかじめ形成するプロセスを省くことができるとともに、界面層の形成がほとんどなく接合体が界面の構造や特性に左右されるにくいプロセスとして、表面析出現象の固相接合体作製への応用（第7章）をめざした。

表1.4 セラミックスと金属との接触界面の状態 (Ar中、2073K)<sup>18), 19)</sup>

新しい層が明らかに界面で形成されるタイプ	Be-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Be-MgO, Nb-BeO, Si-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si-MgO, Ti-MgO,
酸化物の界面が金属により浸食されるタイプ	Ti-BeO, Ti-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti-TiO <sub>2</sub> , Ti-ZrO <sub>2</sub> , Ti-MgO, Zr-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Zr-MgO, Zr-TiO <sub>2</sub> ,
金属が酸化物の結晶粒界に沿ってペネトレーションを起こすタイプ	Be-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Be-BeO, Be-MgO, Be-ThO <sub>2</sub> , Be-ZrO <sub>2</sub> , Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb-BeO, Nb-MgO, Nb-ThO <sub>2</sub> , Nb-ZrO <sub>2</sub> , Si-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si-BeO, Si-ThO <sub>2</sub> , Ti-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti-BeO, Ti-MgO, Ti-ThO <sub>2</sub> , Ti-ZrO <sub>2</sub> , Zr-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Zr-BeO, Zr-ThO <sub>2</sub> , Zr-ZrO <sub>2</sub>
界面には組織変化が見られないタイプ	Be-BeO, Be-ThO <sub>2</sub> , Be-ZrO <sub>2</sub> , Mo-MgO, Mo-ThO <sub>2</sub> , Mo-TiO <sub>2</sub> , Mo-ZrO <sub>2</sub> , Nb-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb-MgO, Nb-ThO <sub>2</sub> , Nb-TiO <sub>2</sub> , Nb-ZrO <sub>2</sub> , Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni-BeO, Ni-MgO, Ni-ThO <sub>2</sub> , Ni-TiO <sub>2</sub> , Ni-ZrO <sub>2</sub> , Ti-ThO <sub>2</sub> , Zr-ThO <sub>2</sub> , Zr-ZrO <sub>2</sub> ,



### 1.3 密着性・接合性に影響する表面偏析と表面析出

金属を高真空中で加熱すると表面には金属中に含まれている微量の不純物が単層偏析し、表面組成はバルク層とは著しく異なったものとなる。通常含まれている微量の不純物の中ではイオウがもっとも表面活性であるため、表面にイオウが偏析した状態が金属にとって安定な状態となり、他の元素は偏析しても、最終的にはイオウに置換されてしまう。しかし、低炭素鋼やステンレス鋼のように鋼中に化合物が析出しているような場合には、高真空中で加熱すると表面にグラファイトや炭化物がある程度厚く析出し、表面を被覆することがある。そこで、このように著しい表面組成変化をもたらす現象を表面界面制御技術として用いることができれば、金属表面へのセラミックコーティング膜の密着性強化とセラミックスと金属との固相接合体作製に応用できるものと期待される。

固体内部に存在する元素が表面に濃縮する場合の駆動力は、元素が固体内部に存在している時の歪みエネルギーが表面に偏析した際にどれだけ緩和されるかということと、表面に偏析した際に表面自由エネルギーがどれだけ小さくなるかということに依存している<sup>20)</sup>。このような駆動力により表面に元素が偏析する現象は、平衡論的には気体の吸着と同様に取り扱うことができ、表面での偏析サイトの構造を基本にしたモデルにより次の2つのタイプの適応例がある。一つは、Langmuir-McLeanモデル<sup>21)</sup>であり、表面の偏析サイトは等価で、偏析原子間の相互作用はない場合である。このモデルとしては、鉄単結晶中の微量の炭素の(100)上への偏析が挙げられる<sup>22)</sup>。この場合には、Fe表面に偏析した炭素間には相互作用はないと考えられる。他の一つは、Fowler-Guggenheimモデル<sup>23)</sup>であり、表面の偏析サイトは等価、単層偏析で偏析元素の間に相互作用がある場合である。このモデルの適応例としてはFe(110)上へのグラファイトの偏析<sup>24)</sup>やFe(100)上へのイオウの偏析がある。表面に化合物の析出がない場合、このイオウの2次元的な偏析がセラミックス/金属の界面に悪影響を及ぼす。(第2章～第5章)

表面に3次元的な析出が起きると2次元的な偏析層は排除されることがある。この場合、どのような化合物がどの程度厚く合金表面に析出するかということは、現在までのところ明かではないが、定性的には、化合物の生成自由エネルギーの大きさから推測することができる。

表1.5 金属1g原子当たりの化合物の生成自由エネルギー (Kcal at 1000K)<sup>26)</sup>

	Fe	Ni	Cr	Ti	Nb	Mn	B	Si
S	FeS -24.6	$\frac{1}{3}$ Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -13.3	CrS -35.0	TiS <sub>2</sub> -62.0	NbS <sub>2</sub> -69.0	MnS -51.0		
O	FeO -49.5	NiO -35.6	$\frac{1}{2}$ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -103.9	TiO -106.7	NbO -78.6			SiO <sub>2</sub> -174.3
P	$\frac{1}{3}$ Fe <sub>3</sub> P -13.2	$\frac{1}{3}$ Ni <sub>3</sub> P -14.3					BP -23.7	
N	$\frac{1}{4}$ Fe <sub>4</sub> N +2.5	$\frac{1}{3}$ Ni <sub>3</sub> N +6.5	$\frac{1}{2}$ Cr <sub>2</sub> N -6.2	TiN -58.1	$\frac{1}{2}$ Nb <sub>2</sub> N -17.6	$\frac{1}{4}$ Mn <sub>4</sub> N -0.5	BN -38.9	$\frac{1}{3}$ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -32.7
C	$\frac{1}{3}$ Fe <sub>3</sub> C -3.8	$\frac{1}{3}$ Ni <sub>3</sub> C +2.1	$\frac{1}{25}$ Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> -4.0	TiC -41.3	$\frac{1}{2}$ Nb <sub>2</sub> C -20.5	$\frac{1}{7}$ Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub> -3.7	$\frac{1}{4}$ B <sub>4</sub> C -4.2	SiC -15.6

□は表面析出する化合物, [ ]は共偏析する元素の組み合わせを示す。

表1.5に金属1g原子当たりの化合物の生成自由エネルギーを示す。これは文献<sup>26)</sup>にあるもっとも低次の化合物について計算したものである。この値を合金表面に存在する非金属原子と金属原子の相互作用の指標と考えると、ある程度、定性的に共偏析や表面析出の結果を説明することができる。

- (1) SUS304ステンレス鋼にホウ素(B)と窒素(N)を添加した鋼や、チタン(Ti)を含有するSUS321ステンレス鋼を真空中で加熱するとその表面に、それぞれ、窒化ホウ素(BN)<sup>27), 28)</sup>や(炭化チタン)TiC<sup>29)</sup>が析出する。BNやTiCは、生成エネルギーが大きいため表面に析出することができる。
- (2) SUS347を真空中で加熱すると(ニオブ)NbとNが共偏析する<sup>25)</sup>。NbCやNbNは生成自由エネルギーがそれほど大きくないために、イオウ(S)の存在する安定な表面では析出することはできず、最終的にはSに置換されてしまう。しかし、
- (3) Nb-Nの相互作用はCr-Nの相互作用より大きいため、Nb-Nの方が安定な共偏析をする。また、



(4) Ni, FeとPは共偏析することが予想される。しかし、一方、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の生成自由エネルギーはかなり大きいにもかかわらず、SUS304 (Si: 0.46%) を真空中で加熱した時<sup>6)</sup>、Siは全く表面析出も共偏析もしない。

このようにこの値から析出や共偏析現象を必ずしも十分に説明しうるとは言えないが、ある程度の定性的な説明は可能である。表面析出の場合にはさらに表面に核生成の際の表面自由エネルギーの変化を考慮する必要がある。また、酸化物や硫化物は、その生成自由エネルギーが大きいにもかかわらず、表面析出や共偏析は認められない。これは、SやOの拡散がCやNに比較して遅く、また、非常に化合物が安定であるためにバルク内に安定して析出してしまうためであると考えられる。

ある厚みを持って表面析出層が安定して形成されるものは、現状ではBNとTiCだけであるが、析出BNには気体が吸着しないという特性を持つため、真空用容器材料の表面改質には向いている<sup>28)</sup>が、密着性強化には不適當であると考えられるので、本研究では、TiCの析出をセラミックス/金属複合材の界面の構造改善に応用することにした。

## 第2章 ステンレス鋼表面に作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性

### 2.1 緒言

$\text{Al}_2\text{O}_3$ はセラミックスの代表的存在であり、高温における機械的性質と化学的性質に優れ、各方面で使われ、その範囲は多岐に及んでいる。特に高温での長所としては、融点が高く(～2050℃)、硬度が劣化しにくい(800℃でも室温硬さの約92%を保持)のために高い耐摩耗性が保持できることと、各種溶融金属に対する耐食性や腐食性ガス中での耐酸化性に優れた点である。

本章では、物理蒸着法の高周波マグネトロンスパッタ法を用いることで、コーティング膜として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜をステンレス鋼表面に室温で作製し、その $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性に対して表面析出現象が及ぼす影響とその機構を検討するとともに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性を改善することをめざした。

### 2.2 実験方法

基板は市販のオーステナイト系ステンレス鋼のSUS304とSUS321である。この2種類の鋼の化学組成を表2.1に示す。SUS321とSUS304の相違点は添加元素であるTiの含有量にある。SUS321ではTiが0.42%添加されているが、SUS304はTiを0.003%とほとんど含んでいない。この2種類のステンレス

表2.1 SUS304鋼とSUS321鋼の化学組成 (mass%)

	Ti	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
SUS304	0.003	0.07	0.51	0.99	0.033	0.008	8.60	18.12	bal.
SUS321	0.420	0.04	0.81	0.93	0.033	0.006	9.81	17.29	bal.



鋼を真空中で加熱すると、Tiの含有の有無によって表面組成の変化が異なり、SUS304表面にはSが偏析するが<sup>30)</sup>、SUS321表面にはTiCが析出する<sup>29)</sup>。用いた基板の形状は厚さ0.8 mm、10mm平方の板である。この基板をエメリー紙、ダイヤモンドペースト(0.25  $\mu\text{m}\phi$ )で研磨し、アセトン中で超音波洗浄を行なった。

蒸着法として高周波マグネトロンスパッタ法を用いた。ターゲットには、純度99.9%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体を用い、SUS304、及び、SUS321を基板として、0.53 Paのアルゴン雰囲気中で $\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸着した。主な蒸着条件を表2.2に示す。

基板表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を作製後ただちに、蒸着室に連結している加熱室へ移した。この加熱室内において、試料を傍熱加熱によって $10^{-6}$  Pa以下の真空中で、昇温速度1 K/sで1100 Kまで加熱し、3.6 ks保持した後、2 K/sの冷却速度で降温することにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性の評価試験を行なった。

表2.2 スパッタ蒸着条件

ターゲット	焼結アルミナ (99.9%)
ターゲット形状	1 インチ径、8 mm厚
基板・ターゲット距離	40 mm
排気方式	ターボ分子ポンプ (150 $\ell/\text{s}$ ) + ロータリーポンプ
ベース真空度	$10^{-5}$ Pa 台
スパッタガス	高純度アルゴンガス (99.999%)
スパッタ圧	0.53 Pa
基板	SUS304、及び、SUS321 ステンレス鋼
基板温度	雰囲気
高周波周波数	13.56 MHz
高周波電力密度	5.1 W/cm <sup>2</sup>
蒸着速度	0.2 nm/s
膜厚	12 nm、0.2 $\mu\text{m}$ 、0.7 $\mu\text{m}$ 、及び、4.2 $\mu\text{m}$

試料の表面組成の分析には、最小電子ビーム径3  $\mu\text{m}$ の走査型オージェ電子分光分析器(AES: PHI社製 model-545)を用い、また、表面に存在する元素の結合状態の分析には、マグネシウムの $K\alpha$ 線をX線源としたX線光電子分光分析器(XPS: PHI社製 model-558)を用いた。作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の結晶構造解析には、透過型電子顕微鏡(TEM: 日立社製 H700H)を用い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の化学量論組成の分析には、電子プローブ微小分析器(EPMA: 日本電子社製 JXA733)を用いた。密着性試験後の表面形状の変化は走査電子顕微鏡(SEM)により観察した。なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の膜厚については、密着性試験には0.7  $\mu\text{m}$ 、TEM用には0.2  $\mu\text{m}$ 、EPMA用には4.2  $\mu\text{m}$ 、AESとXPS用には12 nmとした。また、TEMでの構造解析用としては、ブロムメタノール液により $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を蒸着基板から剥離したものを用いた。

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の分析

表2.1の条件で基板上に作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜について、AESによる表面分析を行なった。その結果を図2.1に示す。スパッタガス成分のArを除いてAlとO以外

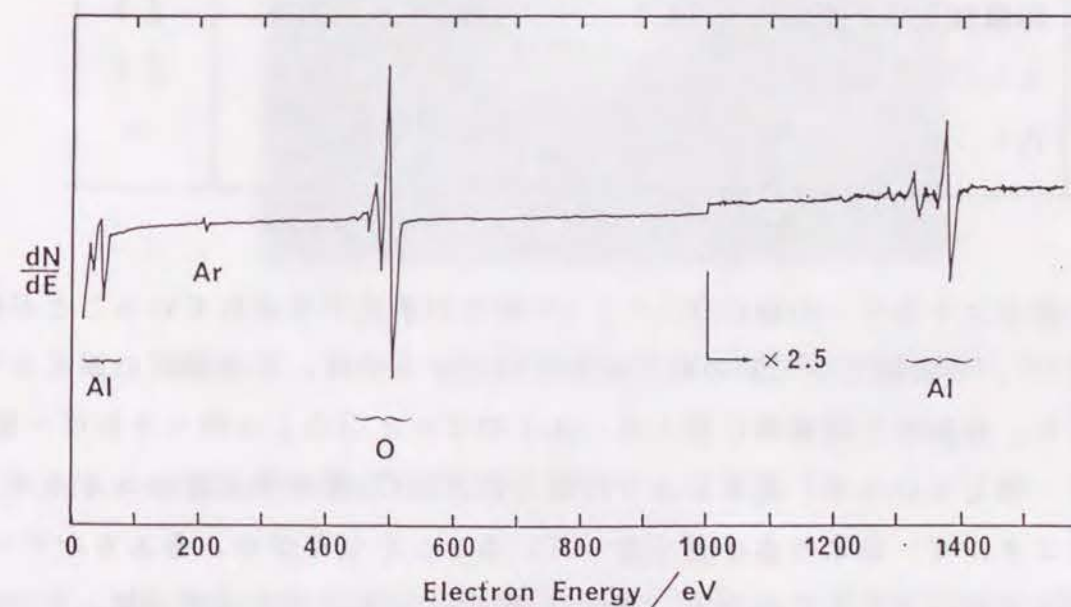


図2.1 基板上に作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜のAESスペクトル



の元素のスペクトルは観察されず、また、AlとOのスペクトルの形状は、それぞれ、これまで報告されている $\text{Al}_2\text{O}_3$ のAlとOの形状<sup>31)</sup>とよく一致している。しかしながら、EPMAを用いて純度99.9%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体を基準として、作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜のAlとOの組成比を測定したところ、 $\text{Al}_2\text{O}_{2.48}$ の非化学量論比であることがわかった。そこで、XPSを用いてAlの2pとOの1sの各結合エネルギーの値を測定すると同時に、Al（純度99.9%）、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体（純度99.9%）、及び、Alを15%硫酸浴中にて15Vで陽極酸化して得られた $\text{Al}_2\text{O}_3$ について、その結合エネルギーの各値と比較した。これらの測定値をまとめて表2.3に示す。ただし、XPSで

表2.3 蒸着 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、陽極酸化 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体、及び、AlのXPSで測定したAl2pとO1sの結合エネルギー値と半値幅（eV）

	Al		O	
	エネルギー	半値幅	エネルギー	半値幅
蒸着 $\text{Al}_2\text{O}_3$	75.8	2.3	532.5	2.6
陽極酸化 $\text{Al}_2\text{O}_3$	78.2	2.5	535.2	2.7
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体	78.5	2.4	535.4	2.6
Al	73.5	2.3	—	—

測定される結合エネルギーの値には $\pm 0.5$  eV程度の誤差が含まれていることが報告されており<sup>32)</sup>、本実験で各元素の結合状態を同定する時は、この程度の誤差を考慮して行なった。焼結体と陽極酸化膜とは、Alの2pとOの1sのエネルギー値がそれぞれよく一致しているが、蒸着により作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の各元素のエネルギー値はこれらのエネルギー値よりも小さくなっている。しかしながら、各エネルギーのスペクトルの半値幅は変化しておらず、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の各元素のエネルギー値、すなわち、各元素のエネルギーのスペクトルのピーク位置のずれは、ピーク位置の異なる複数の

スペクトルの重なりのためであるとは考えられない。したがって、蒸着により作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は酸素不足の $\text{Al}_2\text{O}_3$ であると考えられる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸発させると、気相では $\text{Al}_2\text{O}_3$ は大部分がAlOとして存在することが報告されている<sup>33)</sup>。スパッタ法で、Arにより酸化物をスパッタリングすると、一般に酸素不足の酸化物蒸着膜が形成されることが報告されている<sup>34)</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ をスパッタ蒸発させると部分的にAl原子とO原子に分解して空間中へ飛ばされるが、Al原子の質量に比べて軽い質量の酸素原子の方が雰囲気中のAr分子と衝突散乱されやすく、基板に到達しにくくために基板表面に成長する膜はOが少なくなると考えられる。ここでは説明の便宜上、この非化学量論比の蒸着膜を $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と表記する。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の結晶構造をTEMによる透過電子線回折法により観察すると、図2.2に示される単一のハローパターンが得られた。これはスパッタ蒸着過程は、気体の状態が急冷凝固したようなもので、アモルファスもしくは微細結晶構造が形成されたためであると考えられる。

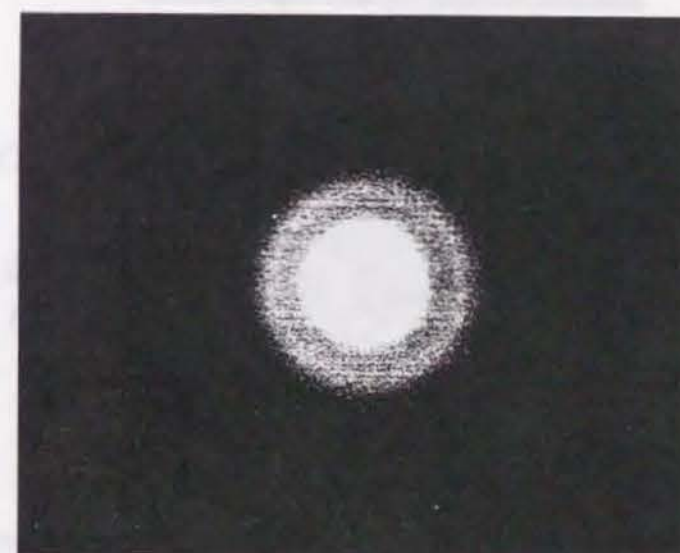


図2.2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜のTEMによる透過電子線回折像

## 2.3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性の評価

ステンレス鋼表面に厚さ $0.7\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を作製し、1100Kで3.6ks保持した後、急冷した。この温度変動によって生じた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の形状変化をSEMを用いて観察



した。その結果を図2.3に示す。SUS304上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は、部分的に剥離し、また、割れの入っている個所もみられるが、SUS321上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜にはそのような欠陥は全く存在せず、被覆膜として有効性を保持し、健全であることを示している。この結果から、SUS321上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の方が、SUS304上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜よりも密着性が優れていることがわかる。

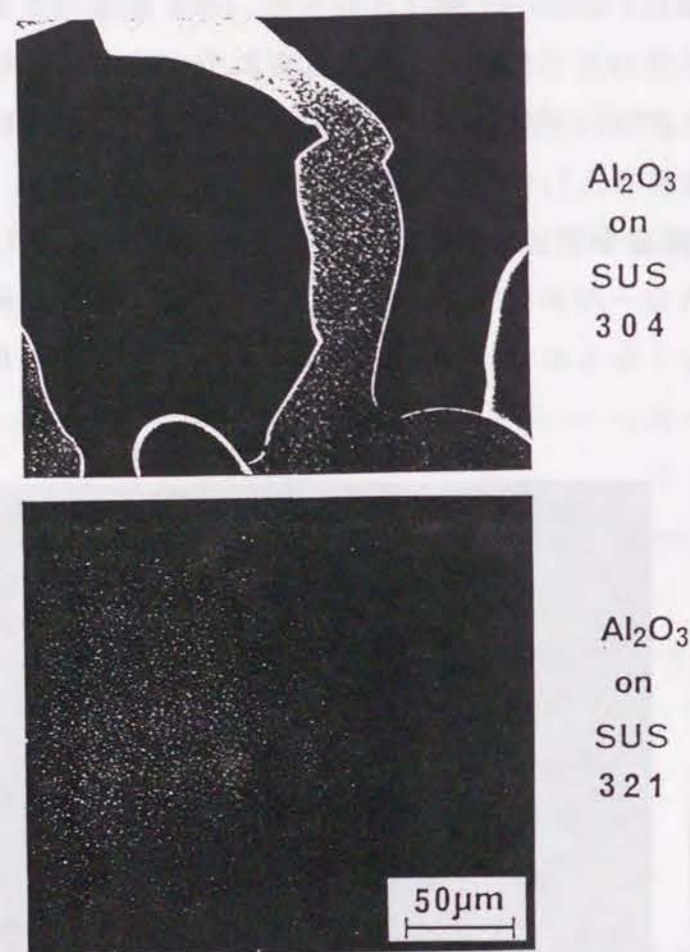


図2.3 加熱によって生じた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の形状変化のSEM像

### 2.3.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とSUS321鋼基板の界面

SUS321上に作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性がSUS304上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜よりも優れている原因を調べるために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を12nm 蒸着したSUS321と、これを1100Kで3.6ks 焼鈍したものについて、アルゴンイオンでスパッタリングしながら（加速電圧：3kV）、AES、及び、XPSを用いて深さ方向の化学分析を行なった。

図2.4に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を作製したSUS321の焼鈍前の試料の深さ方向の組成分布を示す。縦軸はオーグーピーク高さで、横軸はアルゴンイオンスパッタリング時間である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜中では、AlとOのピーク高さはほぼ一定の値をとるが、スパッタリング時間が約3.0ksの付近、すなわち、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とSUS321基板の界面付近で急激に減少する。一方、ステンレス鋼の代表的成分としてのFeのピーク高さは、その界面付近から急激に増加し、その後、一定の値になる。このことから $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の深さ方向の組成は界面まで均一であり、かつ、界面における拡散や反応が生じていないために、界面近傍の組成変化が急峻であることがわかる。

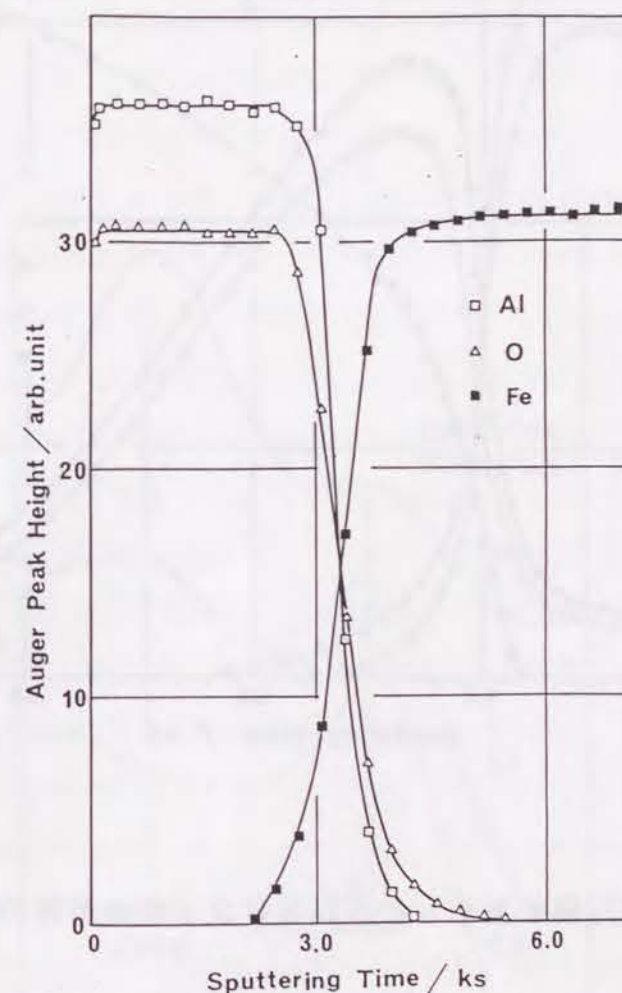


図2.4  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を蒸着したSUS321の深さ方向の組成分布

$\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸着したSUS321を1100Kで3.6ks保持後急冷した試料の深さ方向の組成分布を図2.5に示す。加熱前には検出されなかったTiとCが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と鋼基板の界面と、その界面の近傍、さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜内に存在していることがわかる。



TiとCの各組成分布のピーク高さは界面で最大となっており、界面近傍からステンレス鋼内部に向かって緩やかに減少している。以上の結果から、SUS321内部から拡散してきたTiとCは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とSUS321基板との界面に濃縮すると共に、一部、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜中を拡散し、膜表面にまで到達することがわかった。

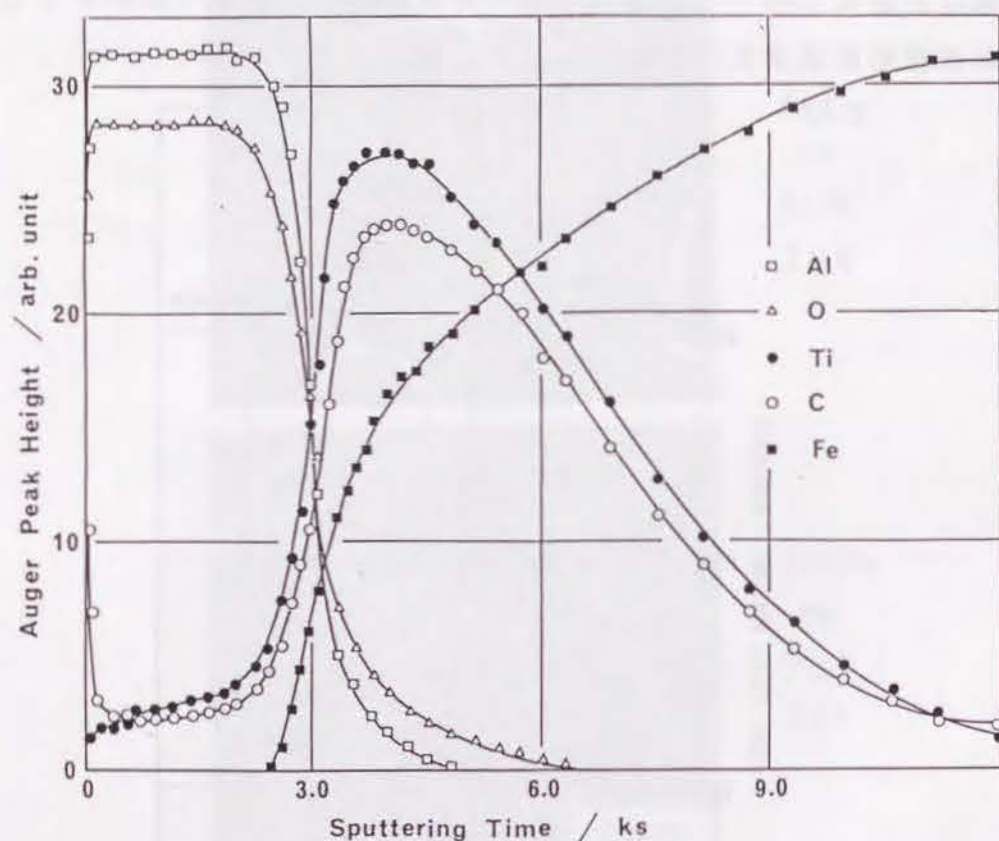


図2.5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を蒸着したSUS321の加熱後の深さ方向の組成分布

このように分布している各元素の化学結合状態の深さ方向の変化をXPSを用いて調べた。表2.4にはAlの $2p$ 、Oの $1s$ 、及び、Cの $1s$ の各結合エネルギー値の変化を、また、図2.6にはTiの $2p_{3/2}$ の結合エネルギーのスペクトル変化をそれぞれ示す。測定は、図2.5においてスパッタリング時間の0ks、1.2ks、及び、4.8ksの各時間に対応する深さについて、それぞれ行なった。比較試料として、市販のTiCの

表2.4 Al $2p$ 、O $1s$ 、及び、C $1s$ の各結合エネルギー値の深さ方向の変化 (eV)

スパッタ時間 (ks)	Al	O	C
0	76.2	532.8	283.3
1.2	76.3	532.6	283.4
4.8	—	—	283.2

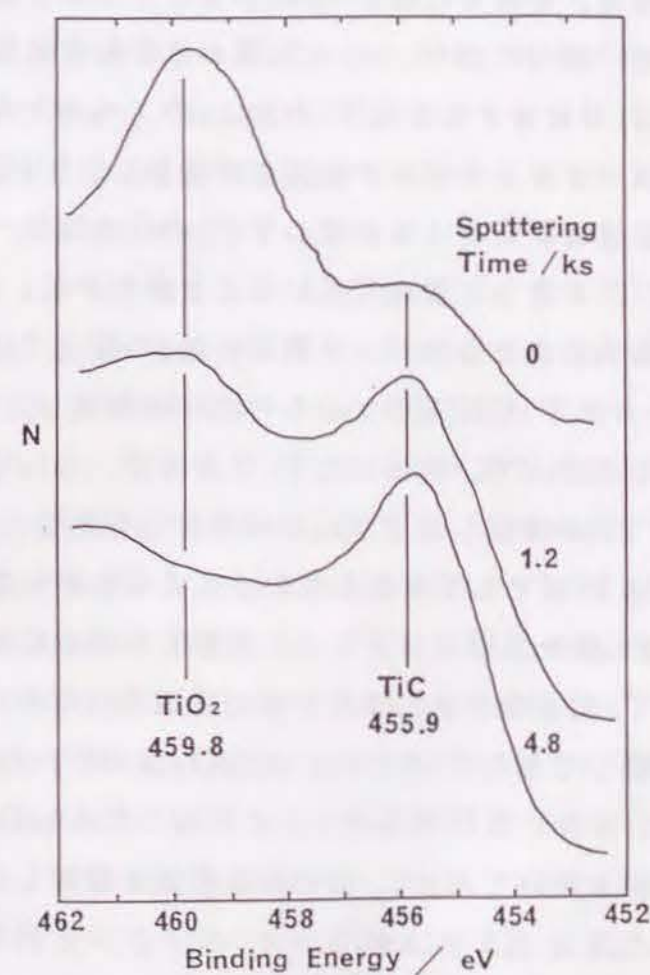


図2.6 Tiの $2p_{3/2}$ の結合エネルギーの深さ方向のスペクトル変化



焼結体（純度99.9%）と $\text{TiO}_2$ （純度99.9%のTi板を大気中、1200Kで0.6ks焼鈍酸化して作製）のTiの各エネルギー値も併記した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の最表面（スパッタ時間ゼロs）では、表2.4に示すようにAlの2p、Oの1sの各結合エネルギー値は、それぞれ、表2.3に示すステンレス鋼上に作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜のAlとOの各値とよく一致しており、真空中加熱による $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の化学結合状態の変化は観察されなかった。また、Cの1sの値もTiCのCの値と一致していることから、TiCが $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜表面にも存在していることがわかった。しかし、図2.6に示されるようにTiの $2p_{3/2}$ の結合エネルギーのスペクトルは2個の異なるピークを持ち、それらはTiCと $\text{TiO}_2$ のTiの $2p_{3/2}$ の結合エネルギーのスペクトルの各ピークと一致している。したがって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の最表面に存在するTi化合物は、TiCと $\text{TiO}_2$ であることがわかった。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜中（スパッタ時間：1.2ks）では、表2.4に示すようにAlの2pとOの1sの各結合エネルギー値は、それぞれ表2.3に示すステンレス鋼上に作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜のAlとOの各値と一致しており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の化学結合状態の変化は観察されなかった。さらに、図2.6に示すようにTiの $2p_{3/2}$ のスペクトルについてはTiCに対応するTiの $2p_{3/2}$ のスペクトルのピークの高さが増加し、 $\text{TiO}_2$ に対応するピークの高さが減少しており、また、Cの1sの値もTiCのCの値と一致していることからTi化合物はほとんどTiCとして存在していることがわかる。

SUS321鋼基板内にあたるスパッタ時間4.8ksの深さでは、図2.6に示されるようにTiのスペクトルはTiCに対応するものだけが存在し、Ti化合物はすべてTiCであるといえる。したがって、析出したTi化合物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の最表面では、析出したTiCとこのTiCが酸化した $\text{TiO}_2$ とが混合しており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜内、及び、SUS321内部ではTiCとして存在していることがわかった。

厚さ0.7 $\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜をSUS321上に作製した場合には1100Kで3.6ks加熱してみても最表面でのTi化合物の存在はAESで観察されなかった。このことはSUS321内部から拡散してきたTiとCは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜が厚いと最表面まで到達しえないことを示している。また、SUS321上に作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を焼鈍したものについて、透過電子線法を用いて $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の結晶構造を観察したが、得られた回折像は、焼鈍前に得られた図2.2に示されるハローパターンと同じものであり、1100Kでの焼鈍による $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の構造の変化は起こらなかったことがわかった。

## 2. 4 考察

### 2. 4. 1 SUS321鋼の表面組成

市販のSUS321ステンレス鋼の場合、鋼内部に炭素を安定化させるためにTiが添加されている。321鋼を真空中1100Kで加熱した時の表面組成の時間的变化を図2.7<sup>29)</sup>に示す。TiとCの濃度が加熱の初期に急増し、その後、加熱時間と共に増加し続け、両者の増加傾向は良く一致している。その他、SとOがわずかに偏析している。表面に濃縮したTiとCは、最も表面活性であるSにも置換されずに安定に存在する。1100Kで432ks焼鈍した321鋼のオージェスペクトルを図2.8<sup>29)</sup>に示す。オージェスペクトルに示されている炭素の形状は、炭化物のスペクトルの形状と良く一致している<sup>36)</sup>。このことは、TiCが表面に存在していることを示している。図2.9<sup>29)</sup>にTiCの析出層の厚さの時間変化を示す。表面析出層の厚さは加熱時間の平方根にはほぼ比例して増加し、1100Kで432ks加熱した後には約0.05 $\mu\text{m}$ に達する。

化合物が表面に析出する場合には固体内部に析出する場合に比較して、歪みエネルギーと界面エネルギーの分だけ安定化するために、化合物の固体内における固溶限は固体内で析出する場合よりも小さくなり、固体内部で析出していた化合物はすべて溶解し、表面に析出する。また、析出層の厚さは時間の平方根に比例して増加している。したがって、TiCが表面に析出し成長していく過程は、次のようになっていると考えられる。まず、固溶していたTiとCがステンレス鋼表面に出てくるに伴い、固体内部のTiとCの濃度が固溶限以下になる。そして、固体内部で析出していたTiCは溶解し、TiとCはそれぞれ別々に真空と接する表面まで拡散してくる。このように表面に出てきたTiとCは表面で再結合し、TiCとなる。析出層の厚さの成長は析出したTiCの層の中をTiとCが真空と接する表面まで拡散していく過程が律速となっており、ステンレス鋼とTiC析出層の界面での析出は非常に遅いものと考えられる。Fe中におけるTiの拡散係数<sup>36)</sup>は、Cの拡散係数<sup>37)</sup>に比べて非常に小さいにもかかわらず、表面にはTiとCが同時に出てくる。これは、TiとCの間の強い相互作用によってTiの拡散係数が大きくなるのではないかと考えられる。これまで拡散係数が異種原子との相互作用により変化する例としては、Ni-Cr-C合金中のCrの拡散係数がCrとCの結合により変化する<sup>38)</sup>や、CoGa金属間化合物中で、CoとGaが



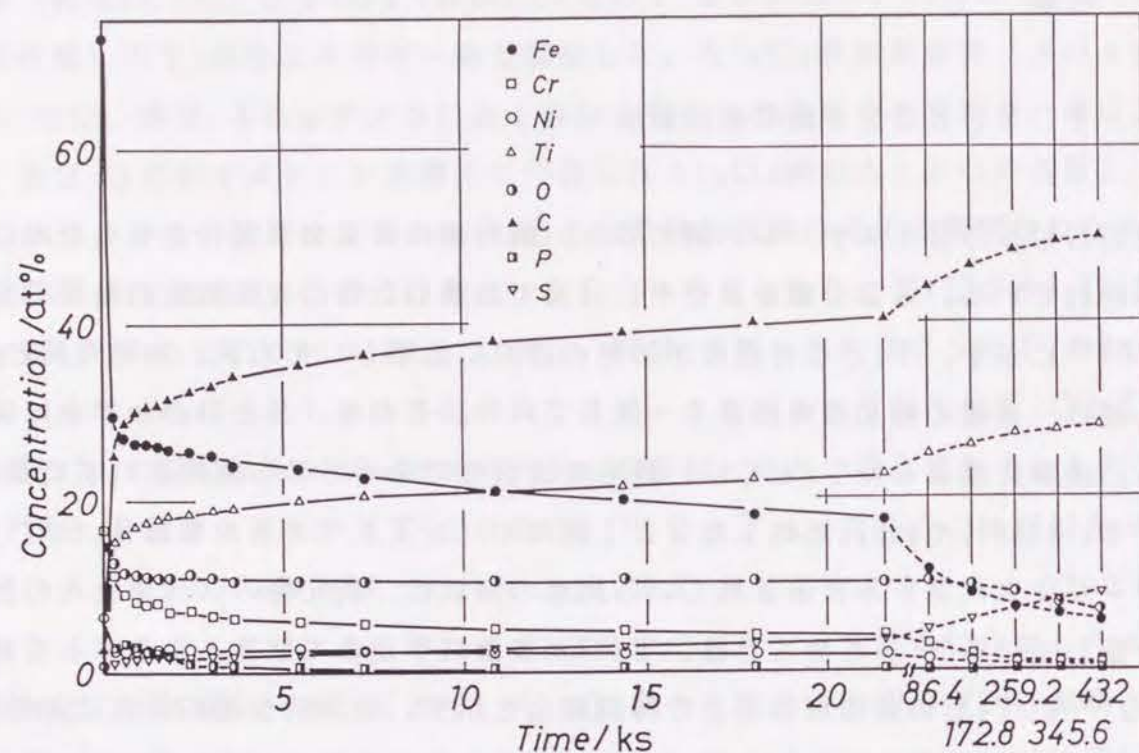


図 2.7 SUS 321 鋼を1100Kで加熱した時の表面組成変化<sup>29)</sup>

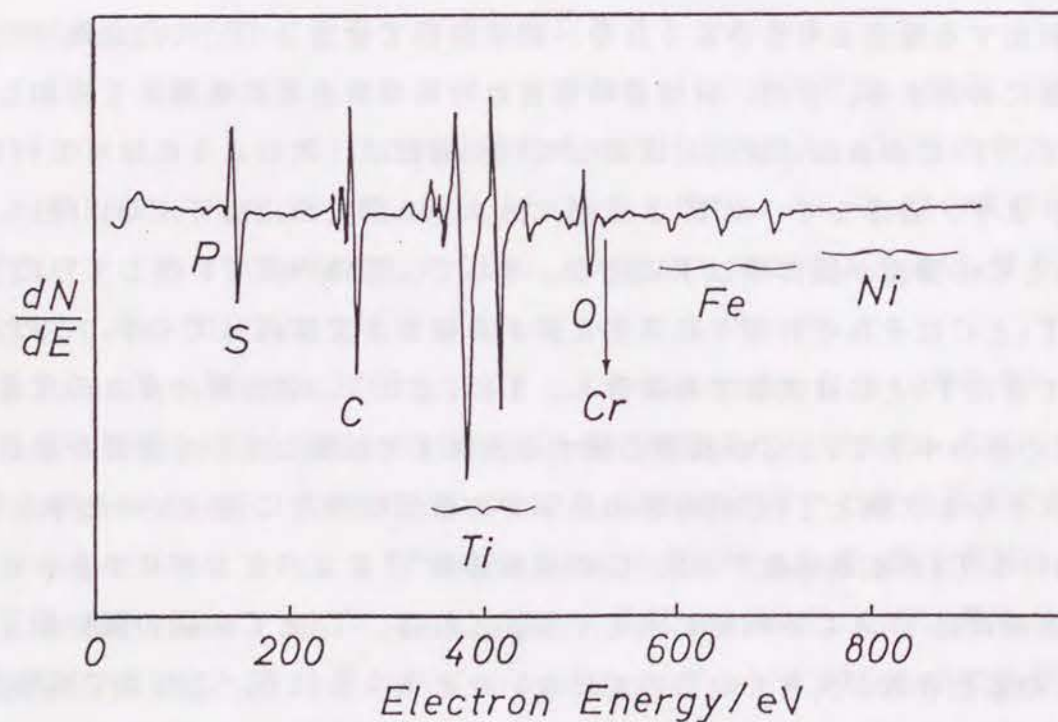


図 2.8 1100Kで432ks 焼鈍したSUS 321 鋼のオージェスペクトル<sup>29)</sup>

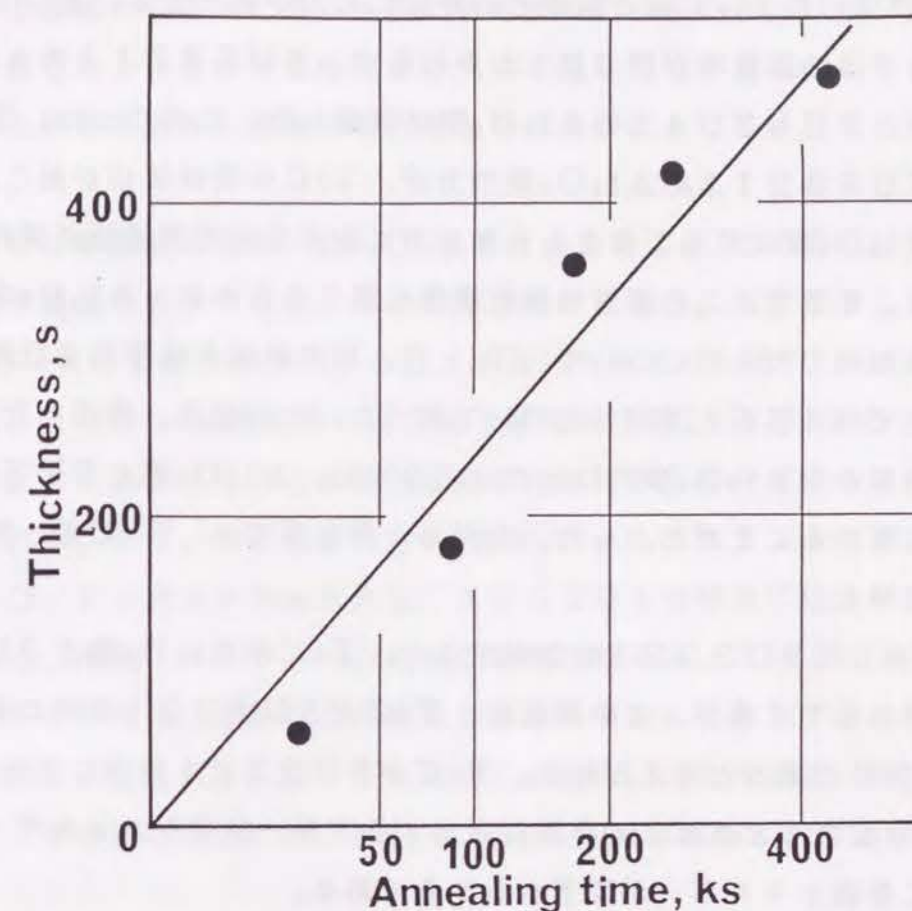


図 2.9 TiCの析出層の厚さの時間変化<sup>29)</sup>

対になって拡散するためにCの拡散係数が変化すること<sup>39)</sup>などが報告されている。

1100Kで432ks加熱し、表面にTiCが析出した試料を同温度で加熱しながら表面をスパッタした場合には、室温でスパッタリングした場合と異なり、TiとCが内部から補給される速度が十分大きいいため、表面のTiCの析出層は消失しない。

#### 2. 4. 2 TiCの析出機構

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を蒸着したステンレス鋼基板を加熱すると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜とステンレス鋼の熱



膨脹率 $\alpha$ の差 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ <sup>40)</sup>、SUS304、SUS321ステンレス鋼 $\sim 2 \times 10^{-5}$ <sup>41)</sup>) によって膜と基板との界面に応力が発生する。SUS321とSUS304とでは熱膨脹率が同じにもかかわらず、SUS321上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は健全であったが、SUS304上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は剥離した。このことは、TiCの表面析出の起こるSUS321上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の方が、TiCの表面析出が起こらないSUS304上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜よりも、発生した熱応力に耐える点で密着性が優れていることを示している。そこで、この密着性強化機構を調べるために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸着したSUS321を加熱したものについて、Ti、C、Oの組成と化学結合状態の深さ方向の変化をそれぞれAESとXPSを用いて調べた。その結果、析出したTiCが、SUS321内部から $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜内にわたって分布し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とSUS321基板の界面に濃縮していることがわかった。ただし、最表面では、TiCが一部酸化して $\text{TiO}_2$ となっていた。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸着したSUS321を加熱すると、TiCが $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とSUS321基板の界面に析出してくるが、この機構は、TiCがSUS321表面に析出する場合の機構<sup>10)</sup>と同じであると考えられる。TiCがSUS321内部に存在するよりも $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とSUS321基板との界面に析出する方が、ひずみエネルギーが一層緩和するとともに界面エネルギーが低下するからである。

図2.5に示すように、界面に析出したTiCの濃度は、SUS321基板内部に向かって緩やかに減少している。これは界面近傍に存在する欠陥やスパッタ蒸着時に基板表面層に導入された空隙<sup>42)</sup>にTiCが析出していくためであると考えられる。界面に析出したTiCは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜内に基板に垂直な方向に存在する柱状の微細な気孔<sup>43)</sup>中に成長し、この気孔を充填していく。さらに、成長し続けたTiCは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の最表面にまで到達する。この膜表面上に析出したTiCは、焼鈍中時に残留気体と反応して一部 $\text{TiO}_2$ になる。AES分析用の試料では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の厚みが12nmと薄く、TiCは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜表面まで成長したが、密着性試験用の試料では膜厚が $0.7 \mu\text{m}$ と厚くなり、この場合にはTiCは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜表面まで成長することはなかった。

#### 2. 4. 3 密着性改善の機構

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性がSUS321上の方がSUS304上よりも優れている原因

は、TiCの析出とその成長形態による。すなわち、加熱によりTiCが $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とSUS321基板との界面とその近傍に析出するとともに $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜内へ成長していくことで形成される構造が密着性改善に大いに関与しているものと考えられ、TiCの析出による膜の密着性を改善すると考えられる機構としては、次の3種類の機構が挙げられる。

(1) XPSでは本実験の場合、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と析出したTiCの間には化学反応の有無や状態変化が観察できなかった。しかしながら、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と析出したTiCの間にはTi-O-Alの結合が形成することが見い出されている<sup>44)</sup>。これは、イオンビーム蒸着法により $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜をSUS321表面に作製し、1100Kで1時間焼鈍した後、in-situ でその界面での化学結合状態変化をXPSで分析することで以下の知見を与えてくれる。まず、表面被覆率で0.3程度 $\text{Al}_2\text{O}_3$ をステンレス鋼表面に蒸着すると、Al-O-Fe結合が形成される。SUS304の場合には、形成したAl-O-Fe結合は、加熱によりFe-O結合が破断されるが、SUS321の場合には、Al-O-Fe結合は、加熱により基板内部から表面に拡散してきたTiと反応してより熱力学的に安定なAl-O-Ti結合に変わる。これを図2.10に模式的に示す。したがって、本実験の場合にも、SUS321と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜との界面に析出したTiC

SUS 304

SUS 321

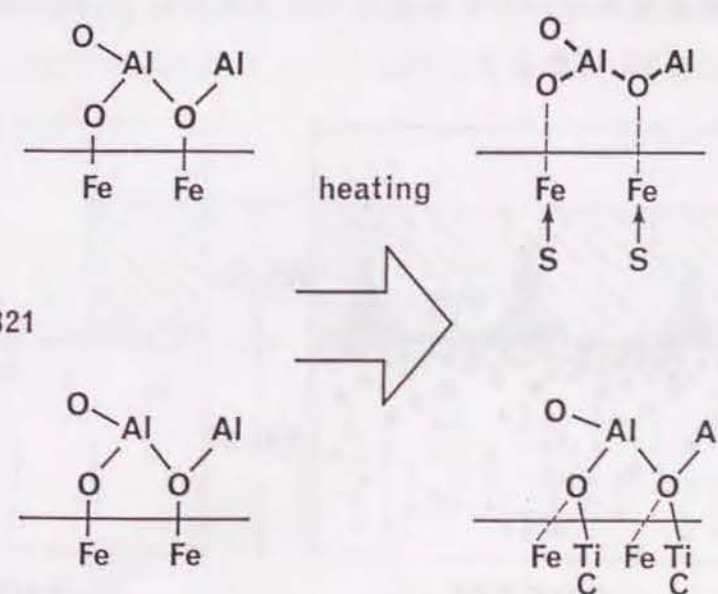


図2.10  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とステンレス鋼の界面反応の模式図<sup>44)</sup>



と、膜内に成長したTiCが $Al_2O_3$ と接触し、この接触面でAl-O-Ti結合が形成され、この反応がSUS321と $Al_2O_3$ 膜との密着性向上に寄与すると考えられる。本実験では作製した $Al_2O_3$ 膜の膜厚が厚く、また、 $Al_2O_3$ を蒸着した試料を一旦大気にさらした後にXPS分析を行なったために、このような界面での精密な化学結合状態変化の検出ができなかったものと考えられる。

(2) 界面に析出したTiCは、さらに $Al_2O_3$ 膜内の柱状気孔中に成長して、この気孔を充填していく。このTiCの成長の形態が $Al_2O_3$ 膜に対する投錨作用が生じるものと考えられ、さらに、このTiCの充填により $Al_2O_3$ 膜中の空隙率が低下するために膜自体の抗折力も高まり<sup>45)</sup>、熱衝撃に対して強くなることが期待できる。

(3) 界面近傍からSUS321内部に向かって、緩やかにTiCの濃度が減少していく傾斜組成域が形成されている。この傾斜組成域は $Al_2O_3$ 膜とSUS321基板の界面の急峻性を和らげ、熱膨張率の差によって生じる熱応力の界面への集中を緩和することができる<sup>16)</sup>。

以上の密着性改善に寄与すると考えられる3機構によりSUS321上の $Al_2O_3$ 膜は加熱冷却作用を受けても、剥離や亀裂などの欠陥が生じず、健全であった。なおこの3機構のうちどれが密着性改善に最も寄与するのか、あるいは、寄与する割合はどの程度なのかは、ここでは示すことはできない。一方、SUS304上の $Al_2O_3$ 膜には、そのような機構が期待できるTiCの析出が起らないために、界面やその近傍の構造が熱応力にたいして不安定であり、 $Al_2O_3$ 膜が割れたり剥離した。この機構を模式的に図2.11に示す。

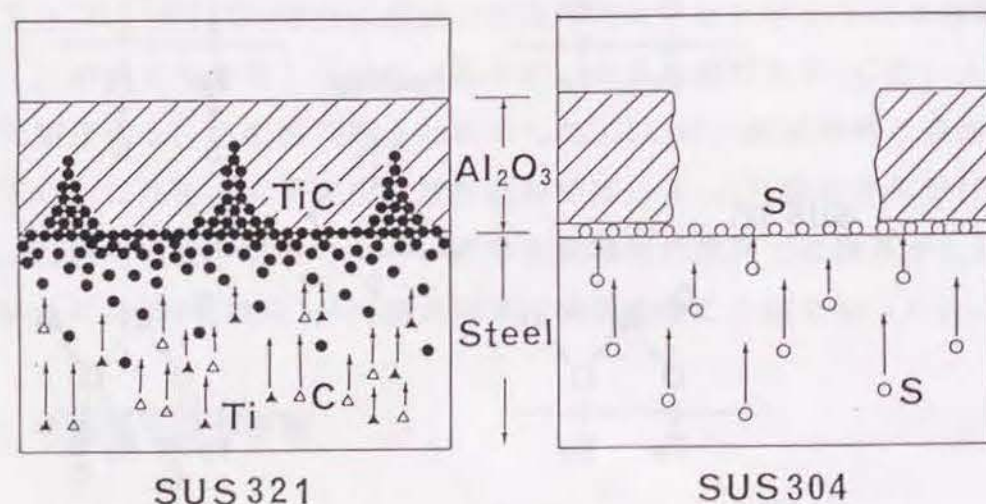


図2.11 ステンレス鋼上の $Al_2O_3$ 膜の密着性に及ぼす析出と偏析の影響

## 2.5 結言

市販のステンレス鋼(SUS321とSUS304)上に高周波マグネトロンスパッタ法により $Al_2O_3$ 膜を作製し、これらを真空中で加熱冷却することで $Al_2O_3$ 膜の密着性を調べた。さらに、 $Al_2O_3$ 膜とステンレス鋼の界面組成を分析し、密着性に及ぼす因子を検討した。その結果、以下の結論が得られた。

(1)  $Al_2O_3$ を蒸着したステンレス鋼を真空中で加熱後、室温まで急冷した結果、SUS304上の $Al_2O_3$ 膜は剥離したが、SUS321上の $Al_2O_3$ 膜は健全であった。このことからSUS321上の $Al_2O_3$ 膜は、SUS304上の $Al_2O_3$ 膜よりも密着性が優れていることがわかった。

(2)  $Al_2O_3$ を蒸着したSUS321を加熱後、深さ方向の組成分析と化学結合状態分析をAESとXPSを用いて分析した。その結果、TiCが $Al_2O_3$ 膜とSUS321の界面、及び、SUS321側の界面近傍に析出し、さらに $Al_2O_3$ 膜内にも成長していることがわかった。

(3) SUS321の加熱によるTiCの表面析出現象から、 $Al_2O_3$ を蒸着したSUS321を加熱した場合のTiCの析出の機構を説明することができた。

(4) このようなTiC析出形態が $Al_2O_3$ 膜に対して、Al-O-Ti結合が形成されたり、投錨効果が働いたり、応力緩和の傾斜組成層を形成したりすることにより、SUS321上の $Al_2O_3$ 膜の密着性が向上したものと考えられる。



## 3.1 緒言

第2章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を市販のステンレス鋼表面に作製する場合、TiCが表面析出するSUS321鋼は、TiCが表面析出しないSUS304鋼よりも $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性が優れており、これは、膜と基板鋼の界面にTiCが析出することにより膜の密着性が向上することを明らかにした。そこで、本章では、このTiCの表面析出現象を用いた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性の改善法が、鉄に対するTiとCの添加量を調整して作製した鉄基合金にも適応できるかどうか検討した。

## 3.2 実験方法

基板は、純鉄にTiを0.70%、Cを0.14%、あるいは、0.47%添加した2種類の鉄基合金とした。便宜上Cを0.14%、あるいは、0.47%添加した基板をそれぞれ14C、47Cとする。その化学組成を表3.1に示す。基板の形状、及び、基板の前処理は、第2章と同様である。1.3.3で示したように、この2種類の基板の真空中での加熱による表面組成変化は異なっており、900Kでは、47Cの表面にはグラファイトが析出するが、14Cの表面にはTiCが析出する。さらに、1100Kでは、47C表面にはイオウが偏析するが、14Cの表面では900Kの場合と同様にTiCが析出する。

表3.1 14C合金と47C合金の化学組成 (mass%)

	C	Ti	Si	Mn	P	S
14C	0.07	0.74	0.01	0.02	0.002	0.0004
47C	0.47	0.71	0.02	0.02	0.002	0.0010



基板表面上への $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の作製法とその蒸着条件は第2章と同様である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性の評価には加熱試験と引掻き試験を用いた。加熱試験については、加熱温度が900K（保持時間：86.4ks）、及び、1100K（保持時間：3.6ks）の2種類で、昇温速度は1 K/s、冷却速度は2 K/sとした。引掻き試験は、表面性測定器（新東科学社製：HEIDON-14）を用いて、14C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の加熱前と加熱後の各々について行なった。引っ掻き用には、サファイヤ製の針（50 $\mu\text{R}$ ）を用い、加える荷重は200gf、また、引っ掻き速度は50mm/minとした。表面分析にはAESとXPSを用いた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の膜厚については、密着性評価には2.1 $\mu\text{m}$ 、AESとXPS分析用には12nmとした。また、47Cについては360nm厚の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を作製したものも用意した。

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性の評価

基板鉄基合金表面に厚さ2.1 $\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を作製し、これを超高真空中、1100Kで3.6ks保持した後、急冷した。この熱衝撃によって生じた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の形状変化をSEMを用いて観察した。その結果を図3.1に示す。47C基板上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は、一部分隆起したり、剥離し、また、割れの入っている個所があるが、14C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜にはそのような欠陥は全く存在せず、健全である。図3.2には、基板表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を作製し、900Kで86.4ks焼鈍した後急冷し、これによって生じた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の形状変化をSEM像により示す。47C基板上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は、一部分剥離し、また、割れの入っている個所があるが、14C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜には、そのような欠陥は全く生じていない。したがって、900K、及び、1100Kのいずれの温度においても、14C上に作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の方が、47C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜よりも密着性が優れていることがわかる。

図3.3に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を被覆した14Cについて加熱前の試料と加熱後の試料について行なった引掻き試験の結果を示す。加熱前の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は、引掻きによって生じた溝に沿って亀裂が入ったり、隆起したりしている。一方、加熱後の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜にはそのような欠陥は生じていない。したがって、14C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は、加熱によって、密着性が向上することがわかった。

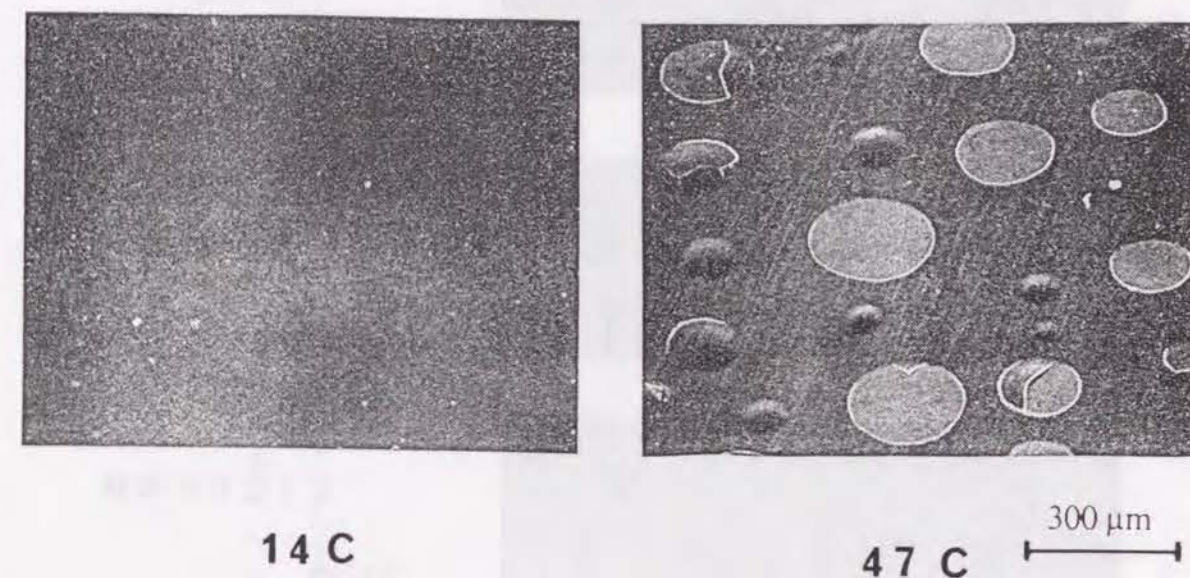


図3.1 1100K加熱により生じた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の形状変化のSEM像

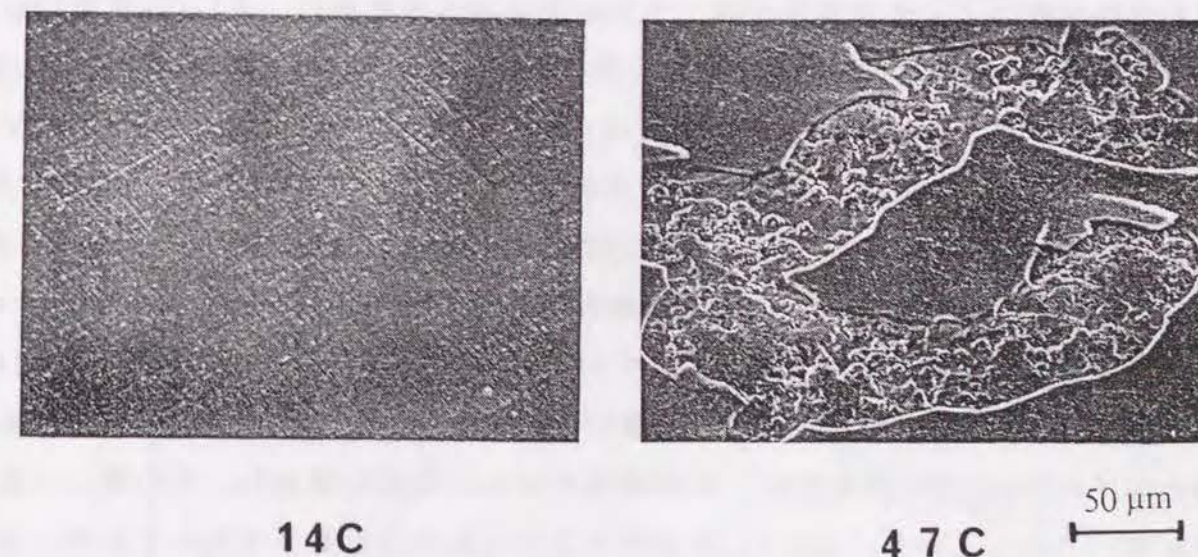


図3.2 900K加熱により生じた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の形状変化のSEM像



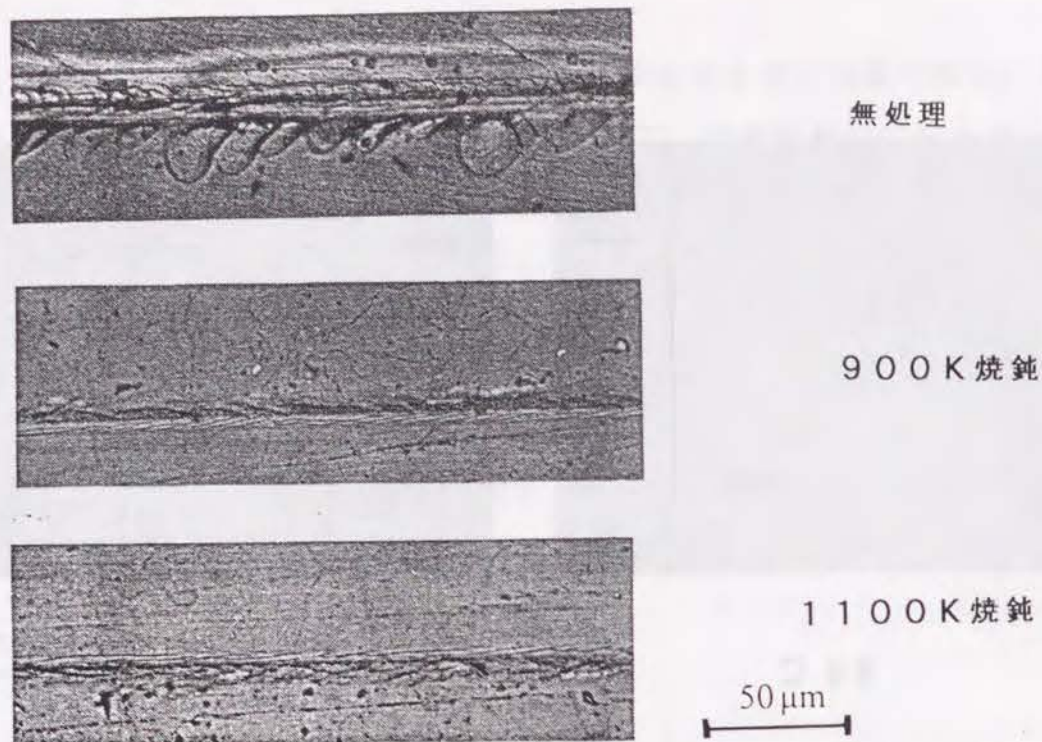


図 3.3 加熱前後の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜に対して行なった引掻き試験後の形状

### 3.3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と 14C 合金基板との界面

14C 上に作製した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が、47C 上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜よりも密着性が優れている原因と加熱処理によって密着性が向上する原因を調べるために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を 12 nm 蒸着した 14C と、これを 1100K で 3.6 ks 焼鈍したものと 900K で 86.4 ks 焼鈍したものの 3 種類について、アルゴンイオンでスパッタリングしながら（加速電圧：3 kV）、AES と XPS を用いて深さ方向の化学分析を行なった。図 3.4 に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を作製した 14C の焼鈍前の試料の深さ方向の組成分布を示す。縦軸はオージェピーク高さで横軸はアルゴンイオンスパッタリング時間である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中では Al と O のピーク高さは、ほぼ一定の値をとるが、スパッタリング時間が約 3.0 ks の付近、すなわち  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜と 14C 基板の界面付近で急激に減少する。一方、ステンレス鋼の代表的成分としての Fe のピーク高さは、その界面付近から急激に増加し、その後、一定の値になる。このことから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の深さ方向の組成は界面まで均一であり、かつ、界面における拡散や反応が生じていないために、界面近傍の組成変化が著しいことがわかる。

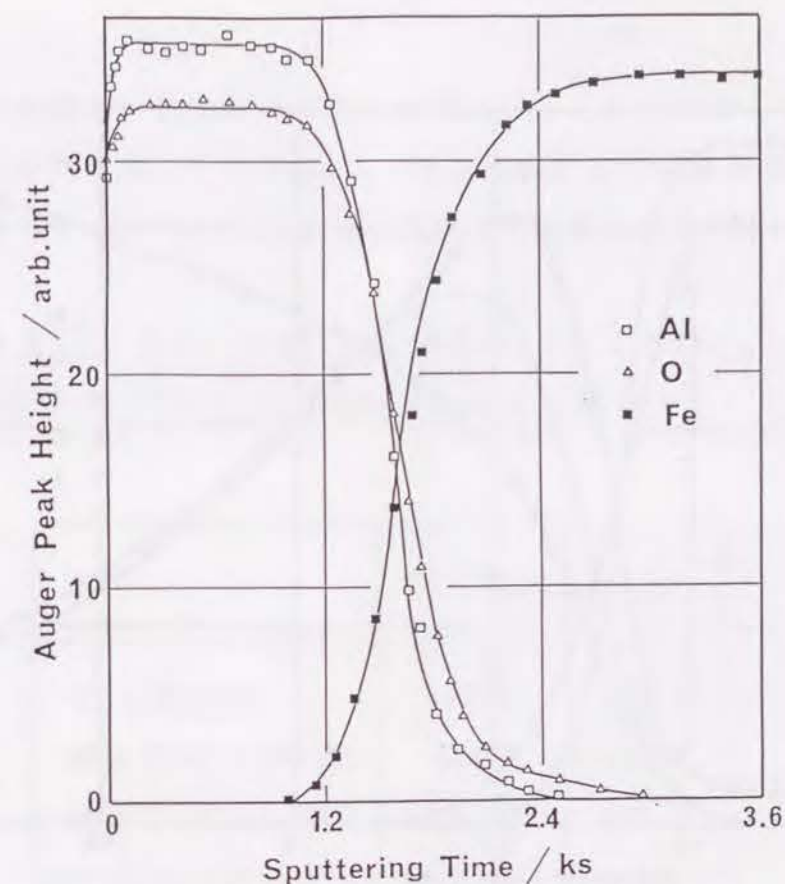


図 3.4  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を蒸着した 14C の深さ方向の組成分布

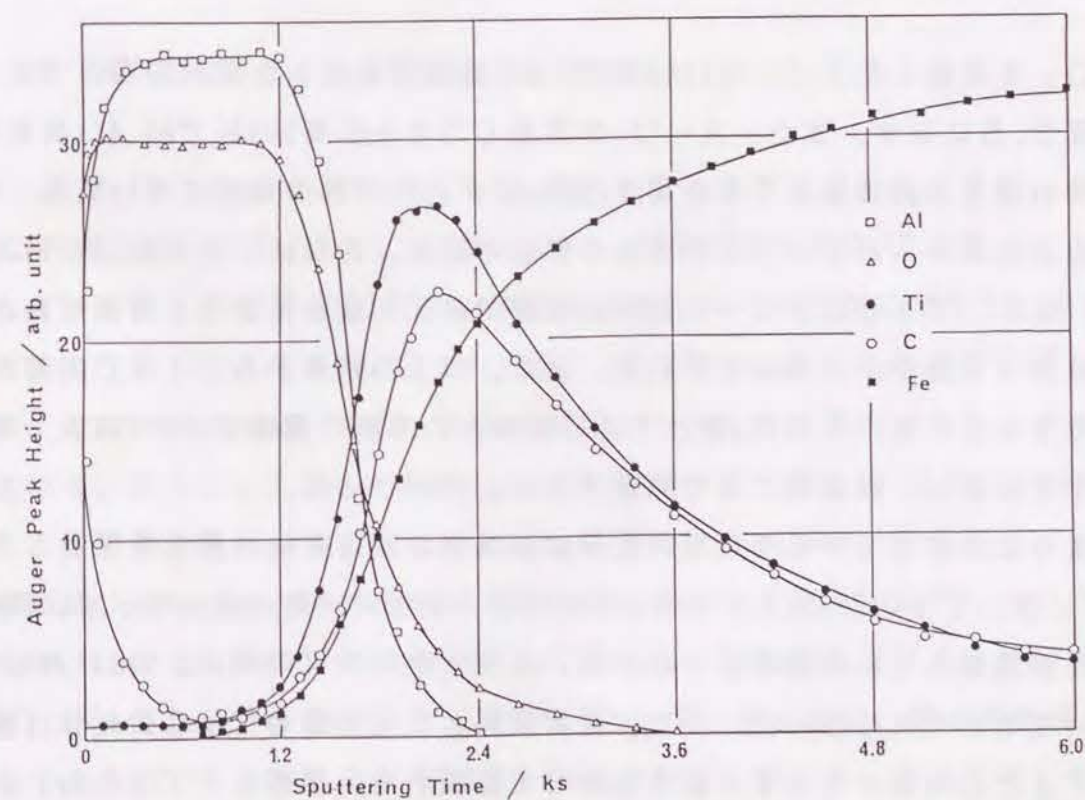


図 3.5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を蒸着した 14C の 1100K 焼鈍後の深さ方向の組成分布



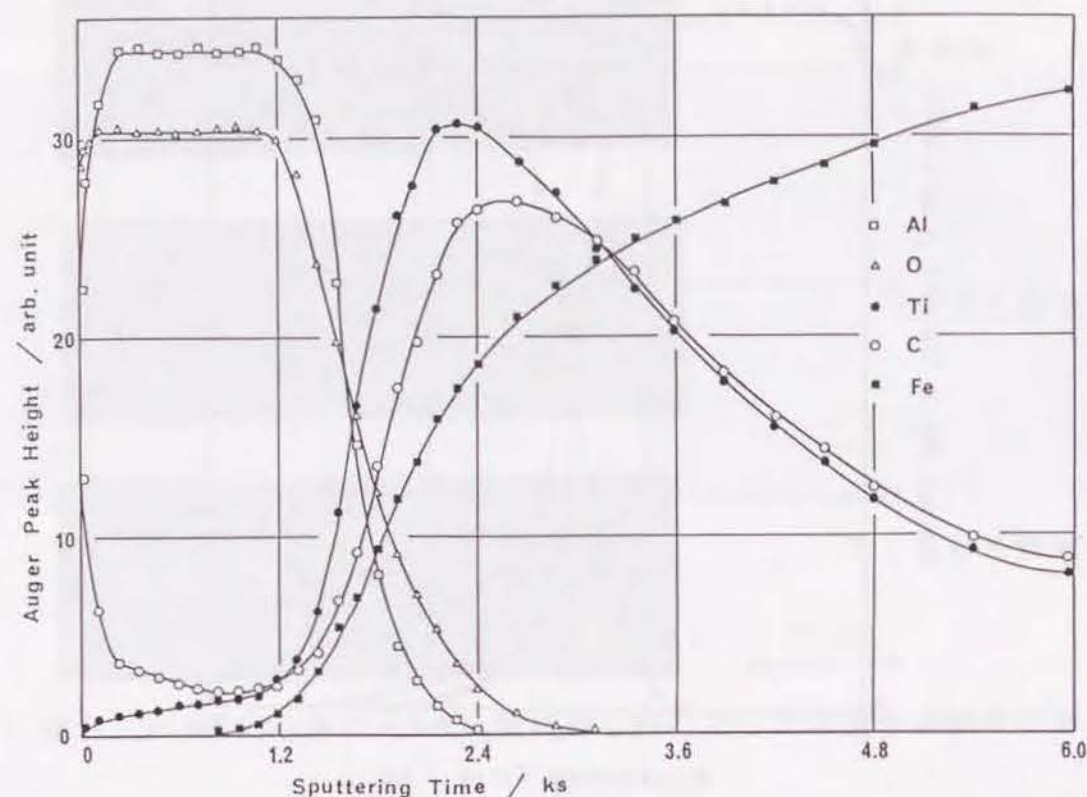


図 3.6  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を蒸着した 14C の 900K 焼鈍後の深さ方向の組成分布

$\text{Al}_2\text{O}_3$  を蒸着した 14C を 1100K で 3.6ks 焼鈍後急冷した試料の深さ方向の組成分布を図 3.5 に示す。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を蒸着した 14C を 900K で 86.4ks 焼鈍後急冷した試料の深さ方向の組成分布を図 3.6 に示す。いずれの焼鈍においても、加熱前には検出されなかった Ti と C が界面や界面の近傍、さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜内に存在している。また、Ti と C のピーク高さは界面で最大となっており、界面近傍から基板内部に向かって緩やかに減少している。また、以上の結果から、14C 内部から拡散してきた Ti と C は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜と 14C 基板との界面に濃縮すると共に、一部、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中を拡散し、膜表面にまで到達することがわかった。

このように分布している各元素の化学結合状態の深さ方向の変化を XPS で調べた。表 3.2 には、Ti の  $2p_{3/2}$  と C の  $1s$  の各結合エネルギー値の変化を示す。測定は、Ti と C が濃縮している深さ、すなわち、スパッタリング時間の 2.4ks に対応する深さについてそれぞれ行なった。また、比較試料として市販の TiC 焼結体（純度 99.9%）の Ti と C の各エネルギー値もあわせて記載した。濃縮した Ti の  $2p_{3/2}$  の結合エネルギー値については TiC の Ti の  $2p_{3/2}$  の値と一致しており、また、C の  $1s$

の値も TiC の C の値と一致していることから、Ti と C は結合して、TiC として存在していることがわかる。したがって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜と 14C 基板の界面に移動した Ti と C は結合して TiC として析出し一部膜内へも侵入していることがわかった。

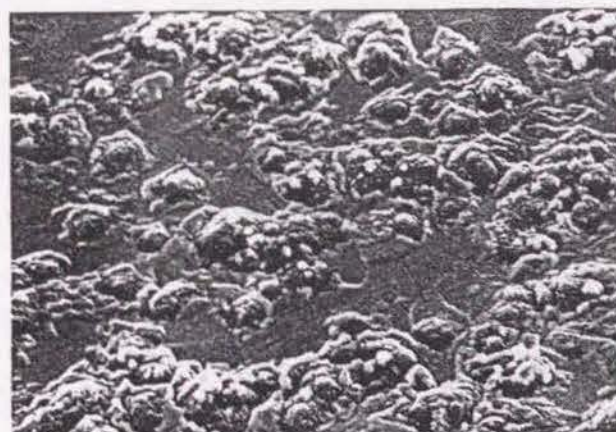
表 3.2 XPS で測定した各 TiC の Ti の  $2p_{3/2}$  と C の  $1s$  の各結合エネルギー値 (eV)

	Ti $2p_{3/2}$	C $1s$
TiC 焼結体	455.9	282.8
析出 TiC (900K)	455.6	282.9
析出 TiC (1100K)	455.7	282.9

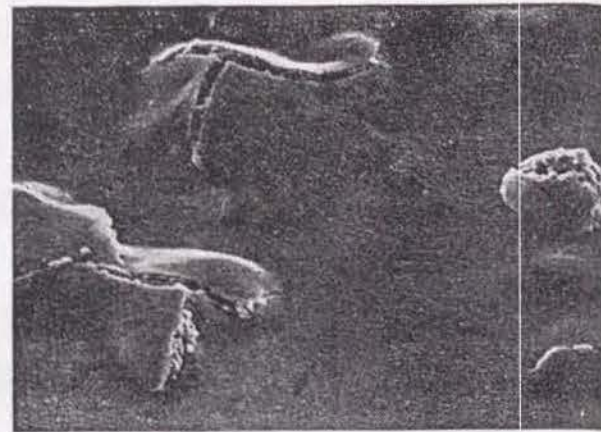
### 3.3.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と 47 合金基板との界面

360nm、及び、 $2.1\mu\text{m}$  の各厚さの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を被覆した 47C 基板、及び、無被覆の 47C 基板の 3 試料を 900K で 86.4ks 焼鈍した。その結果を図 3.7 に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を蒸着しなかった 47C 表面 (a) では、析出物が覆われて凸凹状になっている。360nm の厚さの膜を作製した 47C (b) については、(a) で見られた析出物が膜を押し上げ、この結果、亀裂が膜に生じ、また、亀裂の隙間から少し析出物がはみだしている様子が観察される。さらに、 $2.1\mu\text{m}$  の厚さの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を作製したもの (c) については、(b) と異なり、膜自体に隆起が観察されずに広い面積わたって剥離が膜に生じ、さらに、膜の剥離領域、すなわち、膜と基板の界面には、析出物が扁平に広がっていることが観察される。このことから、析出物が界面に堆積し、膜を押し上げることにより膜の剥離や割れが生じたことがわかった。膜が 360nm と薄い場合には、膜が弾性変形するのは容易であるので、析出による隆起でも剥離は起こらないが、膜厚が増して  $2.1\mu\text{m}$  ともなると膜が弾性変形できなくなり、脆性破壊が膜に生じることが示されている。

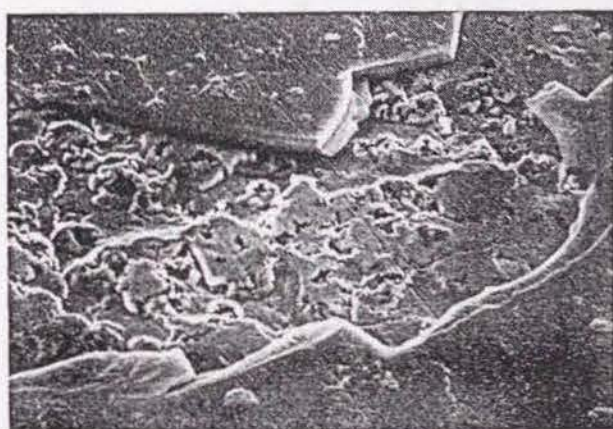




(a)



(b)

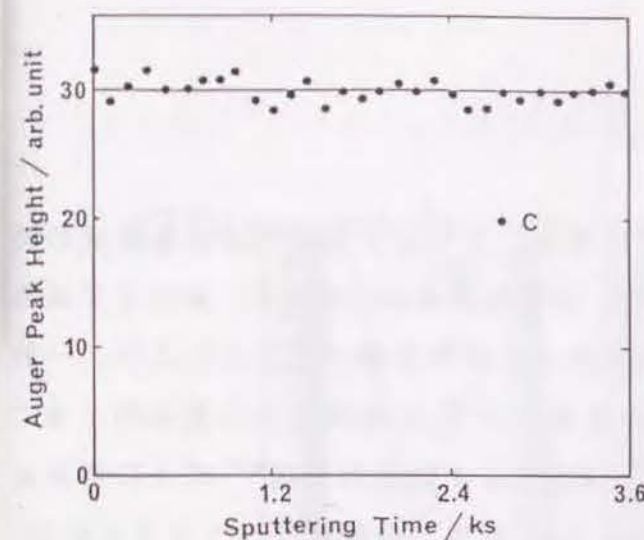


20 μm

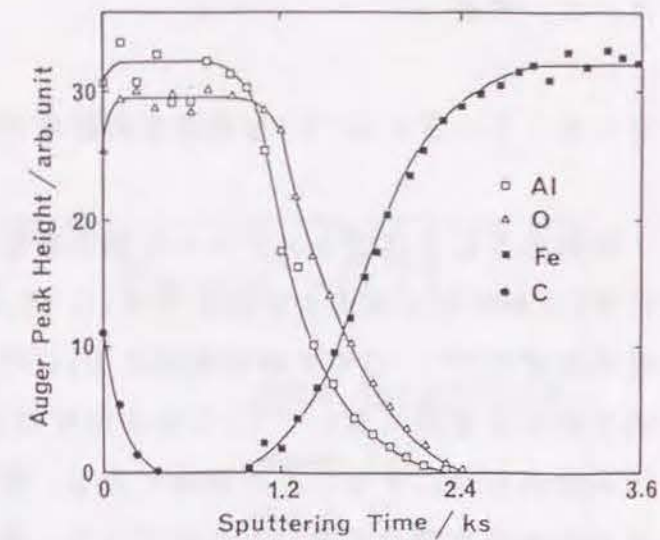
図 3.7 47C 基板上に 360nm、及び、2.1μm の厚さの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を作製したものと 47C 基板の 900K 焼鈍後の SEM 像

$\text{Al}_2\text{O}_3$  を 12nm 蒸着した 47C を 900K で 3.6ks 焼鈍後急冷した試料について、図 3.8 に、アルゴンイオンスパッタリングによって得られた深さ方向の組成分布を示す。図 3.8 (a) に示されるようにグラファイトが析出した領域では、C 以外の Al、O、及び、Fe のスペクトルは観測されない。一方、グラファイトが析出しなかった領域では、図 3.8 (b) に示されるように、深さ方向の分布は、焼鈍前の分布と同じである。このことは、膜と基板の界面に析出したグラファイトの厚みは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の膜厚 (12nm) 以上あり、また、その 2 次元分布は一樣ではないことを示している。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を 47C 上に作製した場合について、1100K で 3.6ks 焼鈍後急冷した結果を図 3.9 に示す。Fe のスペクトルと C の小さいスペクトルの下地基板の構成元素以外には、表面偏析した S のスペクトルのみが観察され、Al と O のスペクトルは全く検出されなかった。このことから、焼鈍中に基板表面から  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜がすべて消失したことがわかる。



(a)



(b)

図 3.8  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を蒸着した 47C の 900K 焼鈍後の深さ方向の組成分布

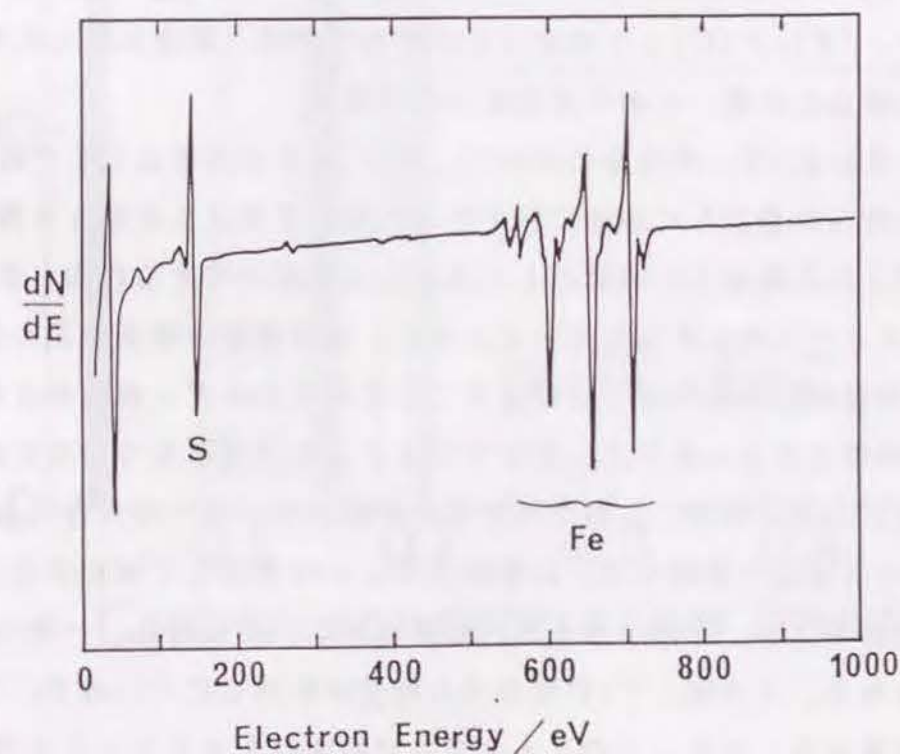


図 3.9  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を蒸着した 47C の 1100K 焼鈍後のオージェスペクトル



### 3. 4. 考察

#### 3. 4. 1 Fe-C-Ti合金の表面組成

市販のSUS321ステンレス鋼の場合だけでは、どのような条件の合金組成の時にTiCが析出するのかわからない。そこで、単純なFe-nC-0.7Ti系の3元系合金系を選び<sup>46)</sup>、バルクの状態図とTiCの表面析出の関係を調べることににより、一般的な鉄基合金系においてTiCを表面析出させる条件やTiC表面析出の基本的メカニズムを明らかにすることが期待できる。図3.10はバルク合金の相図<sup>47)</sup>の上に表面析出する成分を載せて書いたものである。黒棒はTiC析出、白棒はグラファイト析出、丸はS偏析を示し、線が太いほど、また、丸が大きいほど表面偏析・析出量が多いことを示す。この図からFe-C-Ti系におけるTiC析出傾向を知ることができる。すなわち、TiCを表面析出させるためには、なるべく広い温度範囲にわたってバルク中にTiCが析出するとともに、Fe<sub>3</sub>Cの析出が起こらないことが必要である。このことから、TiCが安定して表面析出する組成範囲は、 $[Ti]/[C] < 1$  (原子濃度)となる。一方、 $[Ti]/[C] > 1$ の成分を持つ合金では、真空加熱した時にグラファイトが表面に析出したり、イオウが偏析したりする。

このようなFe-C-Ti系合金において、TiCは単分子層としてではなく、いずれもある厚さを持った層として表面に析出する。単分子層以上の厚さを持つTiC表面析出層が形成される駆動力と機構としては次の2種類が考えられる。まず、第一点はTiCがマトリックス内に析出しているために、その周囲の格子が歪んでいることである。TiCが表面に移動することによりこの歪みエネルギーが開放される。第二点は、TiCが非常に小さい粒子としてマトリックス中に分散しているため、TiCの曲率半径は非常に小さくなり、このためにその界面エネルギーが大きくなることである。このTiCが合金表面へ移動して、比較的フラットな層として析出することにより、曲率半径が大きくなり、界面エネルギーが減少する。すなわち、一種のオストワルド成長が期待される。この間、TiCは分子の形では拡散しにくいので、TiとCに分解して表面に拡散する。なお、このメカニズムはいずれもマトリックス中にTiCの析出があることを前提としている。一方、図3.10において、Fe-0.02C-0.7Ti、および、Fe-0.14C-0.7Ti合金においては、状態図上マトリックス中にTiCの析出がな

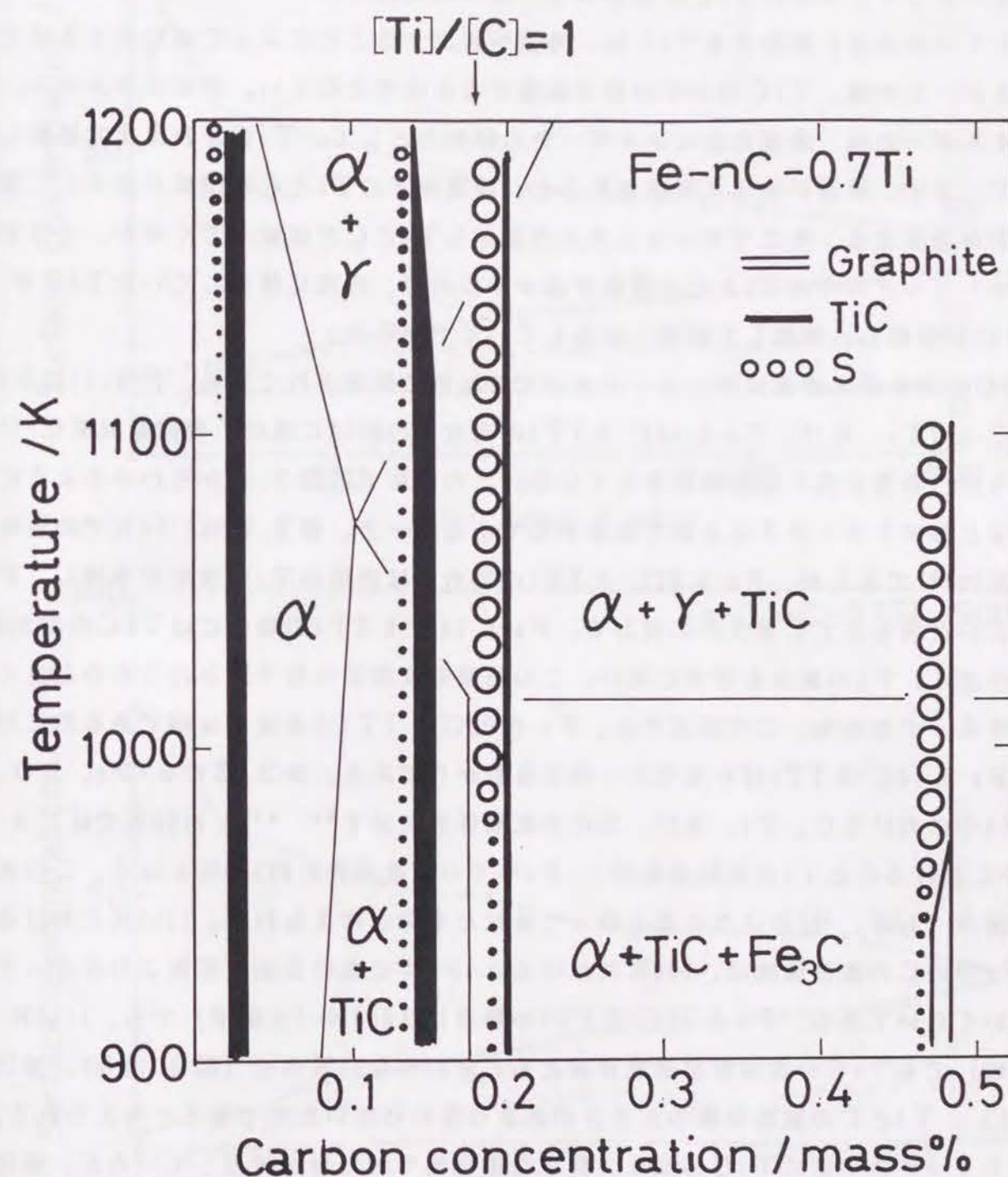


図3.10 TiCの表面析出傾向を描き込んだFe-nC-0.7Ti系状態図<sup>47)</sup>



い領域においてもTiCの表面析出が起きている。これは、これらの領域においても実際はマトリックス中にTiCが存在しているからである。

マトリックス中に存在するTiCは、表面へ析出することによって安定化するはずであるが、この際、TiCの分子の形で拡散するとは考えにくい。界面エネルギー、歪エネルギーの他、表面自由エネルギーをも駆動力として、TiCが表面まで拡散してきて、まず、単層が表面に形成されると、表面直下のTiとCの濃度が減少して濃度勾配が発生する。そこでマトリックス内部からTiとCが拡散してくるが、そうするとマトリックス中のTiとCの濃度が減少するので、内部に析出していたTiCが、TiとCに分解し、固溶して表面へ拡散していくであろう。

TiCの表面析出速度はマトリックス中での拡散に律速されている。図3.11はFe-0.02C-0.7Ti、及び、Fe-0.14C-0.7Tiの両合金の900Kにおける表面組成変化<sup>46)</sup>であるが、非常に良く似た挙動をしている。この温度では図3.10からわかるように両合金ともマトリックスは $\alpha$ 相であるからである。一方、図3.12は1150Kでの表面組成変化<sup>46)</sup>であるが、Fe-0.02C-0.7Tiの場合には表面のTiC濃度が急増し、Feがほとんど消失してしまうのに対して、Fe-0.14C-0.7Tiの場合にはTiCの増加速度は小さく、Feの減少も非常に遅い。この結果も状態図から予想されるものと良く一致する。すなわち、この温度では、Fe-0.02C-0.7Tiは事実上 $\alpha$ 相であるのに対し、Fe-0.14C-0.7Tiはかなりの $\gamma$ 相を含むからである。表3.3に $\alpha$ -Fe、及び、 $\gamma$ -Fe中におけるC、Ti、及び、Sの各拡散係数を示す<sup>48)、49)</sup>。1150Kでは、 $\alpha$ -Fe中におけるCとTiの拡散係数が $\gamma$ -Fe中での拡散係数の約100倍となる。この差が、図3.12(a)、(b)のような差となって表れたものと考えられる。1150Kにおける $\gamma$ -Fe中のCの拡散係数は、900Kにおける $\alpha$ -Fe中における拡散係数よりかえって小さいくらいである。Fe-0.14C-0.7Tiの場合には900K( $\gamma$ 領域)でも、1150K( $\alpha$ 領域)でもTiCの表面析出速度がほとんど変わらない理由も(図3.11(b)、図3.12(b))、TiとCの拡散係数の大きさがあまり変わらないためであると考えられる。

マトリックス中にはTiCの他に、微小な硫化物や酸化物が析出しているが、硫化物や酸化物の表面析出は観察されない。Sは表面に偏析はするが、TiCのような厚さを持った析出物を形成することはない。この原因の一つとして、加熱雰囲気である $10^{-7}$ Pa台の超高真空中においては、硫化物が存在し得るほどSのポテンシャルが高くないことが考えられる。したがって、たとえ硫化物が表面に析出したとしても、厚

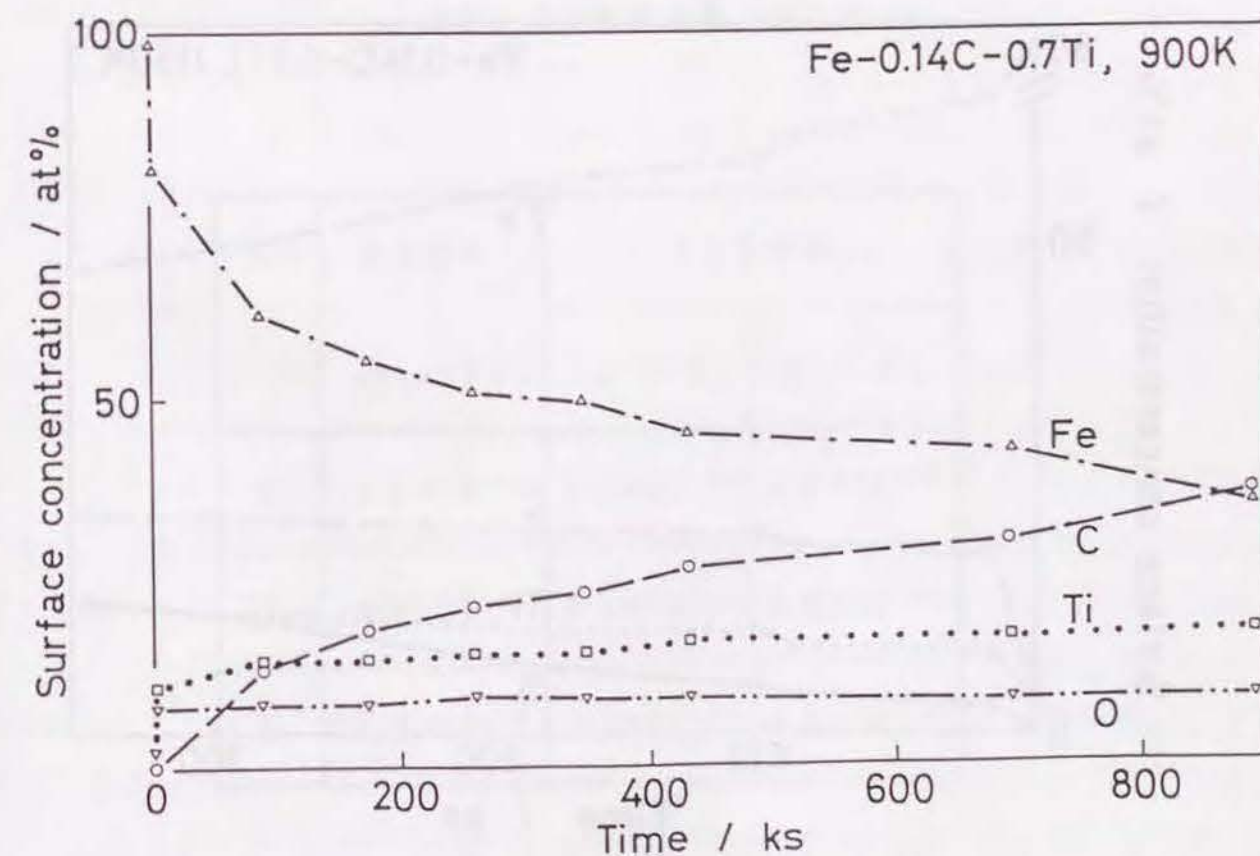
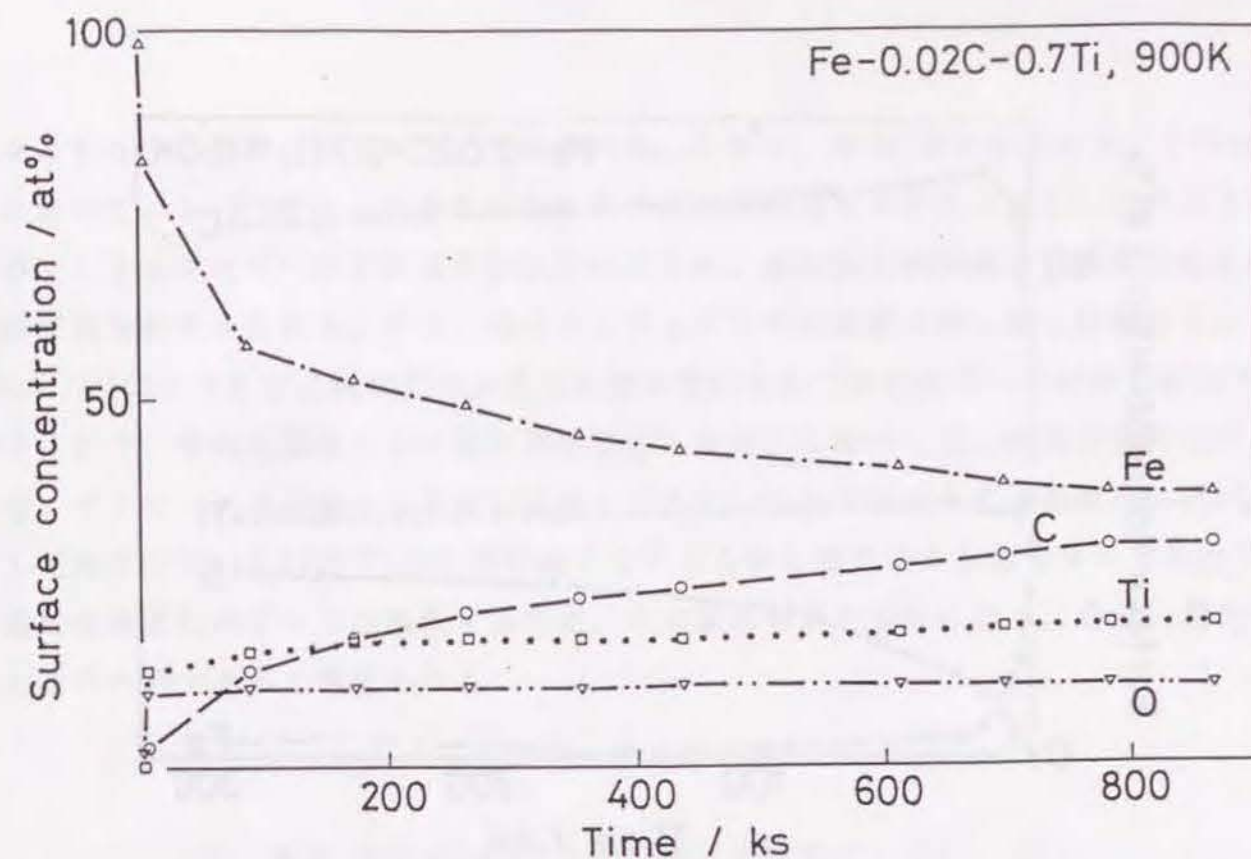


図3.11 Fe-0.02C-0.7Ti (a)、および、Fe-0.14C-0.7Ti (b)を900Kで加熱した時の表面組成変化<sup>46)</sup>



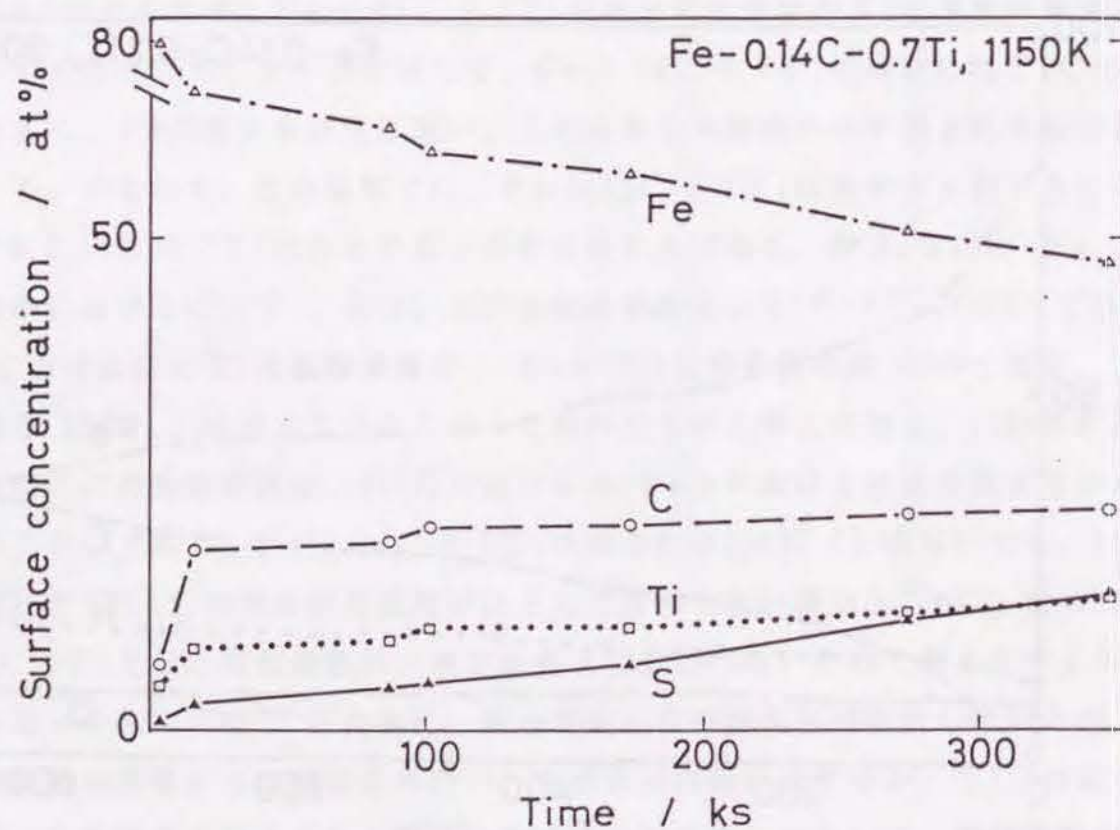
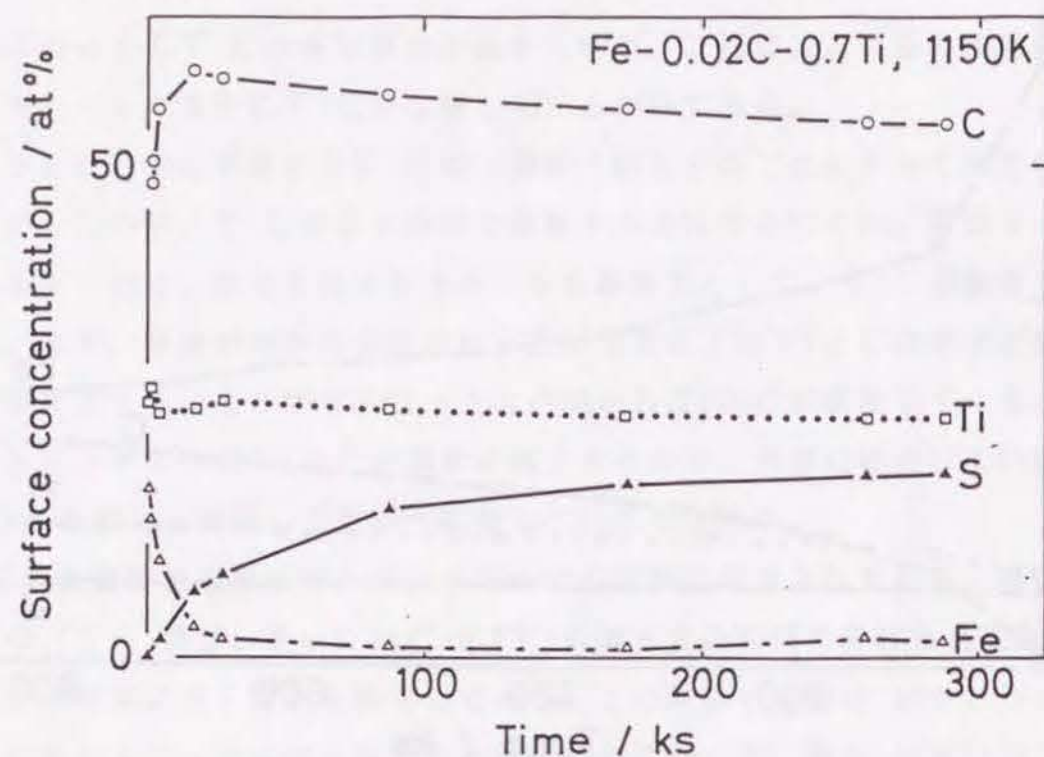


図3.12 Fe-0.02C-0.7Ti (a)、および、Fe-0.14C-0.7Ti (b)を1150Kで加熱した時の表面組成変化<sup>46)</sup>

く成長する前に分解してしまうと推定される。さらに、表3.3からわかるように900 Kにおいて、 $\alpha$ -Fe中のSの拡散係数はCの拡散係数より5桁も小さく、このようにSのマトリックス中での拡散速度が小さいことも、硫化物の表面析出が観察されない原因であると考えられる。また、Oのオージェピークも低温ではしばしば現れる。しかし、TiのようにOと親和力の大きな元素を含む合金ではOのピークが特に現れやすく、かつ、それは温度を上げると消失してしまう。したがって、低温で現れるピークは、マトリックス内部から表面に偏析してきたOのみではなくて、装置内に $H_2O$ として残存していたOとTiなどが反応して生じた酸化物によるものも多いであろう。高温になるとOのピークが消失するのは、その酸化物が不安定になり、分解・還元してしまうためであると考えられる。

表3.3  $\alpha$ -Feと $\gamma$ -Fe中におけるC、Ti、及び、Sの拡散係数 ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )

	900K in $\alpha$ -Fe	1150K	
		in $\alpha$ -Fe	in $\gamma$ -Fe
C	$1.7 \times 10^{-11}$	$5.9 \times 10^{-10}$	$5.2 \times 10^{-12}$
Ti	$4.8 \times 10^{-18}$	$9.5 \times 10^{-15}$	$6.0 \times 10^{-17}$
S	$1.3 \times 10^{-16}$	$1.1 \times 10^{-13}$	$1.4 \times 10^{-14}$



### 3. 4. 2 TiCの析出による密着性改善の機構

$\text{Al}_2\text{O}_3$  を $2.1\mu\text{m}$ 蒸着した14Cを加熱すると、TiCが $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と14C基板の界面に析出してくるが、この機構は、TiCがSUS321ステンレス鋼表面に析出する場合の機構<sup>29)</sup>と同様である。TiCが14C内部に存在するよりも膜と基板との界面に析出する方が、ひずみエネルギーが一層緩和するとともに界面エネルギーが低下するからである。

図3.5に示すように界面に析出したTiCの濃度は、14C基板内部に向かって緩やかに減少している。これは界面近傍に存在する欠陥やスパッタ蒸着時に基板表面層に導入された点欠陥中<sup>42)</sup>にTiCが析出していくためであると考えられる。さらに、TiCは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜中に存在する柱状空隙状の微細な気孔中<sup>43)</sup>に成長し、この気孔を充填していく。

14C上に作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜が、47C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜よりも密着性が優れている原因と加熱処理によって密着性が向上する原因は、加熱によりTiCが $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と14C基板との界面とその近傍に析出し $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜内へ成長していくためであると考えられる。TiCの析出による密着性改善の機構としては、2.4.3で $0.7\mu\text{m}$ 厚の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を被覆した市販のSUS321ステンレス鋼の場合について検討した機構と同様で、以下の3機構の組合せであると考えられる。また、この機構を図3.13 (a)に模式的に示す。

- (1) 14Cと $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜との界面に析出したTiCが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と接触し、この接触面で反応することでTi-O-Al結合が形成され、この結合が14Cと $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜との密着性向上に寄与する。
  - (2) 界面に析出したTiCは、さらに $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜内の柱状気孔中に成長して、この気孔を充填していく。このTiCの成長の形態が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜に対する投錨作用が生じるものと考えられる。
  - (3) 界面近傍から14C内部に向かって、緩やかにTiCの濃度が減少していく傾斜組成域が形成されている。この傾斜組成域が、膜と基板の界面の急峻性を和らげ、熱膨脹率の差によって生じる熱応力の界面への集中を緩和することができる<sup>16)</sup>。
- 以上の3点の機構により、14C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は加熱冷却作用を受けても、剥離や亀裂などの欠陥が生じず、健全であったものと考えられる。

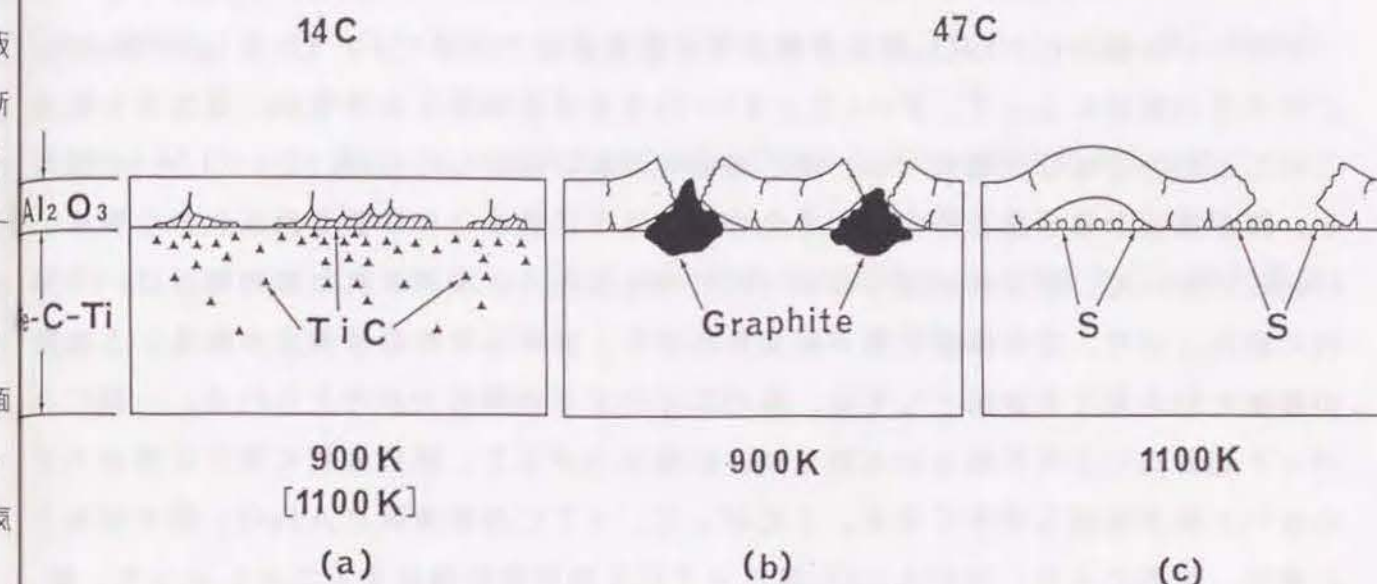


図3.13 析出、及び、偏析による $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性に作用する機構を示す模式図

### 3. 4. 3 グラファイトの析出による密着性劣化の機構

900Kにおけるグラファイトの析出現象は、14C表面へのTiCの析出と同様であるが、グラファイト析出は体積膨脹を伴うとともにその2次元分布が不均一である。さらに、析出するグラファイトは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜中へ侵入することができず、膜と基板との界面に堆積していく。このために析出したグラファイトは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を局部的に押し上げ、膜を変形させ、膜を破断する。この機構を模式的に図3.13 (b)に示す。グラファイトの堆積部分にあたる領域で膜の隆起と割れが生じることがわかる。膜が厚くなるにつれ、膜の機械的強度が増加するために、隆起などの膜の形状変化を引き起こすことはなくなるが、膜に弾力性がなくなり、膜と基板界面に層状に堆積したグラファイトによって、脆性破壊が生じ、したがって、広い部分にわたって膜の剥離が生じるものと考えられる。



#### 3. 4. 4 イオウの偏析による密着性劣化の機構

ステンレス鋼上に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を作製すると膜と基板の界面で $\text{Fe-O-Al}$ が形成され、これがSの偏析によって、 $\text{Fe-S}$ と $\text{Al-O}$ に分解されることを2. 4. 3で示した。このことから14Cの場合でも、膜と基板の界面に偏析したSが、 $\text{Fe-O-Al}$ を破壊し、膜が基板から分離しやすくなるために、47C基板上に作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は、1100Kにおいて、密着性が良くなかったと考えられる。破壊された膜の形状は、半球状に膨れ上がり、この膨張に膜が耐えられずに、破壊したものと考えられる。この膜の膨張を引き起こす原因としては、膜内に存在する内部応力が考えられる。一般にスパッタ蒸着法により作製される膜には、圧縮応力が生じ、膜の基板に対する密着力が小さいと膜が隆起しやすくなる。したがって、47C基板表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を形成した場合、加熱により、Sが $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と47Cとの界面に偏析することによって、膜と47Cの間の $\text{Fe-O-Al}$ 結合が弱められたり、破壊されたりし、さらに、発生した熱応力も加わることによって、図3.13(c)に模式的に示されるように膜の隆起と剥離がもたらされたと考えられる。

#### 3. 5. 結言

作製した2種類の鉄基合金(14Cと47C)上に高周波マグネトロンスパッタ法により $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を作製し、真空中で900K、もしくは、1100Kで焼鈍して急冷することで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性を調べた。さらに、AESとXPSを用いて $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と合金の界面組織を分析し、密着性に及ぼす各因子を検討した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 焼鈍の結果、47C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は剥離したが、14C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は健全であった。このことから14C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は、47C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜よりも密着性が優れていることがわかった。
- (2) TiCが $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と14Cの界面、及び、14C側の界面近傍に析出し、さらに $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜内にも成長していることがわかった。
- (3) 14C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性向上の機構は、界面に析出したTiCによって生じる機構、すなわち、 $\text{Al-O-Ti}$ 結合、投錨効果、及び、傾斜組成層による応力緩和

の3種類の機構が働いたものと考えられる。

- (4) 47Cと $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の界面に析出するグラファイトは体積膨脹を伴うので、膜が破壊される。また、47Cと $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の界面に偏析するSは $\text{Al-O-Fe}$ 結合を破壊するので、膜が熱応力に敏感になる。

- (5)  $\text{Fe-C-Ti}$ 合金のバルクの状態図とTiCの表面析出の関係を検討することにより、この系においてTiCを表面析出させる条件とその機構を明かにした。

- (6) TiCの表面析出現象による $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性の改善法が、TiとCの添加量を調整して作製した鉄基合金系においても適応できることが示された。



#### 4.1 緒言

窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) は高温でも機械的・熱的特性に優れたセラミックスである。その強度は、現行セラミックス中、最も高く、高韌性を持ち (抗折強度:  $65\text{kg/mm}^2$ )、しかも、 $1000^\circ\text{C}$ までその特性の劣化がほとんどなく、また、耐熱衝撃性にも優れている。さらに、熱膨張係数が小さく ( $2.6 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )、 $1800^\circ\text{C}$ 以上の高温でも溶解せず昇華分解するという特質を持っている。第2章と第3章に示したように、TiCの表面析出現象を利用することによってステンレス鋼などの鉄基合金の基板表面に蒸着法により作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜についてその密着性を改善することに成功した。そこで、本4章では、この窒化物系セラミックスとして、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ に着目して、そのコーティング膜をステンレス鋼表面に作製し、作製した膜の密着性を表面析出現象により改善することを試み、表面析出現象が酸化物系セラミックス膜のみならず、窒化物系セラミックス膜についても、その密着性改善に適応できるかどうか検討した。

#### 4.2 実験方法

基板は市販のステンレス鋼のSUS304とSUS321である。この2種類の鋼の組成は表2.1に示してあるものと同一である。また、その形状、及び、その表面処理法についても、第2章に記述してあるのと同様である。被覆膜の作製に用いた蒸着法は高周波マグネトロンスパッタ法で、ターゲットには純度99.9%の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体を使用した。主な蒸着条件を表4.1に示す。基板鋼表面に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を作製後ただちに、蒸着室に連結している加熱室へ移した。この加熱室内において加熱による膜の密着性の評価試験 ( $1100\text{K}$ で $3.6\text{ks}$ ) を $10^{-7}\text{Pa}$ 以下の真空中で行なった。密着性の機構にかかわる膜と基板の構造を調べるために、表面組成の分析にはAESを、表面に存在する元素の結合状態の分析にはXPSを、それぞれ用いた。また、作製した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の組成の同定にはEPMAを用いた。なお、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の膜厚については、密着性試験には $1.0\mu\text{m}$ 、AESとXPS分析用には $17\text{nm}$ 、さらに、EPMAでの同定用には $5\mu\text{m}$ とした。



表4.1 蒸着条件

ターゲット	焼結 $\text{Si}_3\text{N}_4$ (99.9%)
スパッタガス	アルゴン (99.999%)
スパッタ圧	0.53 Pa
基板	SUS304、及び、SUS321ステンレス鋼
基板温度	600K
高周波電力密度	5.1 W/cm <sup>2</sup>
蒸着速度	0.3 nm/s
膜厚	17nm、及び、1.0 $\mu\text{m}$

#### 4.3 実験結果

##### 4.3.1 作製した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の分析

表4.1の条件で作製した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜についてAESによる表面分析を行なった結果を図4.1に示す。蒸着時に混入したと考えられるスパッタガスのArのスペクトルと、SiとNを示すスペクトルだけしか観察されないことがわかる。一方、EPMAの分析結果からは、作製した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の組成は、窒素量がわずかに欠乏している非化学量論組成の  $\text{Si}_3\text{N}_{3.7}$  であることがわかった。そこで、作製  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の構成元素の化学結合状態を調べるために、XPSを用いてターゲットの  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体（純度99.9%）のSiの2pとNの1sの各結合エネルギー値を作製  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の各エネルギー値と比較した。作製膜のSiの2pとNの1sのスペクトルは、いずれもピークは1つだけ観察された。このピークのエネルギー値の測定結果を表4.2に示す。その各ピークのエネルギー値は、焼結体の各ピークのエネルギー値とよく一致していることがわかる。したがって、高周波マグネトロンスパッタ法を用いて、表4.1の条件で作製した蒸着膜は、その構成するSiとNが、それぞれ単元素としてではなく、すべて化学結合して窒化ケイ素の化合物を形成しているものと考えられる。ここでは、便宜上、蒸着により作製した窒化ケイ素膜を  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜と表示する。

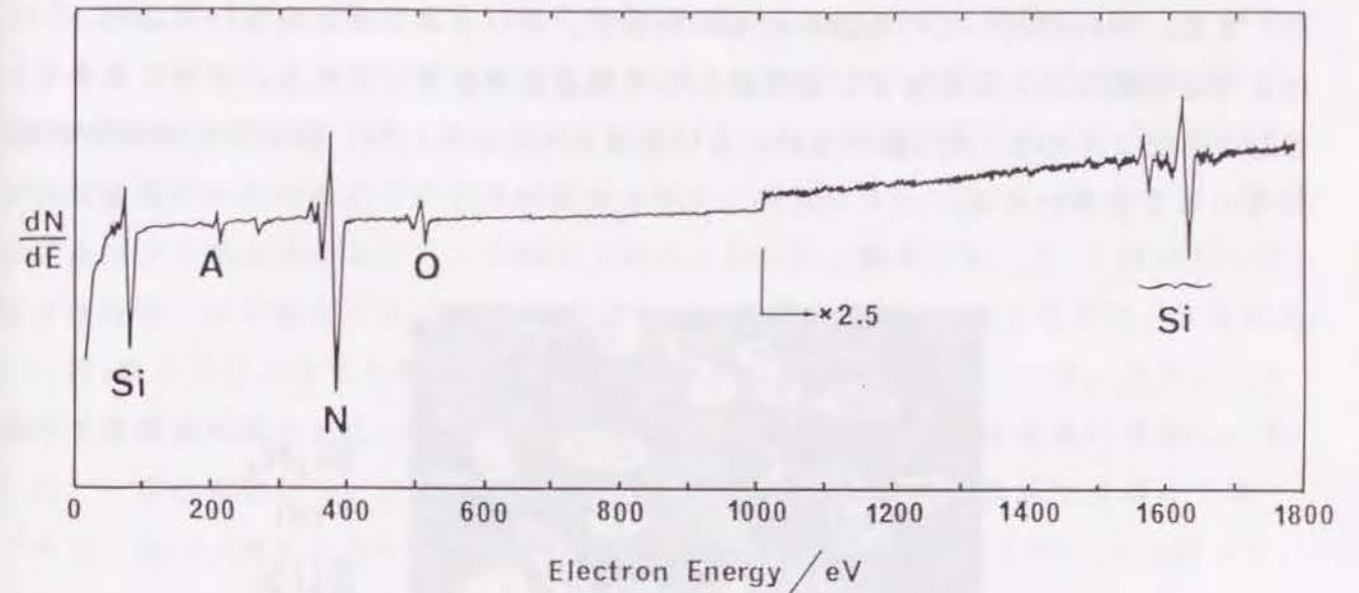


図4.1 基板上に作製した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜のAESスペクトル

表4.2 蒸着  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、及び、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体のSiの2pとNの1sの結合エネルギー値 (eV)

	Si 2p	N 1s
蒸着膜	101.6	397.5
焼結体	101.6	397.2

##### 4.3.2 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の密着性の評価

ステンレス鋼基板表面に厚さ1.0  $\mu\text{m}$ の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜を作製し、1100Kで3.6ks保持した後、急冷した。この熱衝撃によって生じた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の形状変化をSEMを用いて観



察した。その結果を図4.2に示す。SUS304鋼上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は一部分剥離したり、また、割れの入っている個所もみられるが、SUS321上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜にはそのような欠陥は全く存在せず、被覆膜として健全性を保持している。このことから、SUS321上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の方が、SUS304上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜よりも密着性が優れていることがわかる。

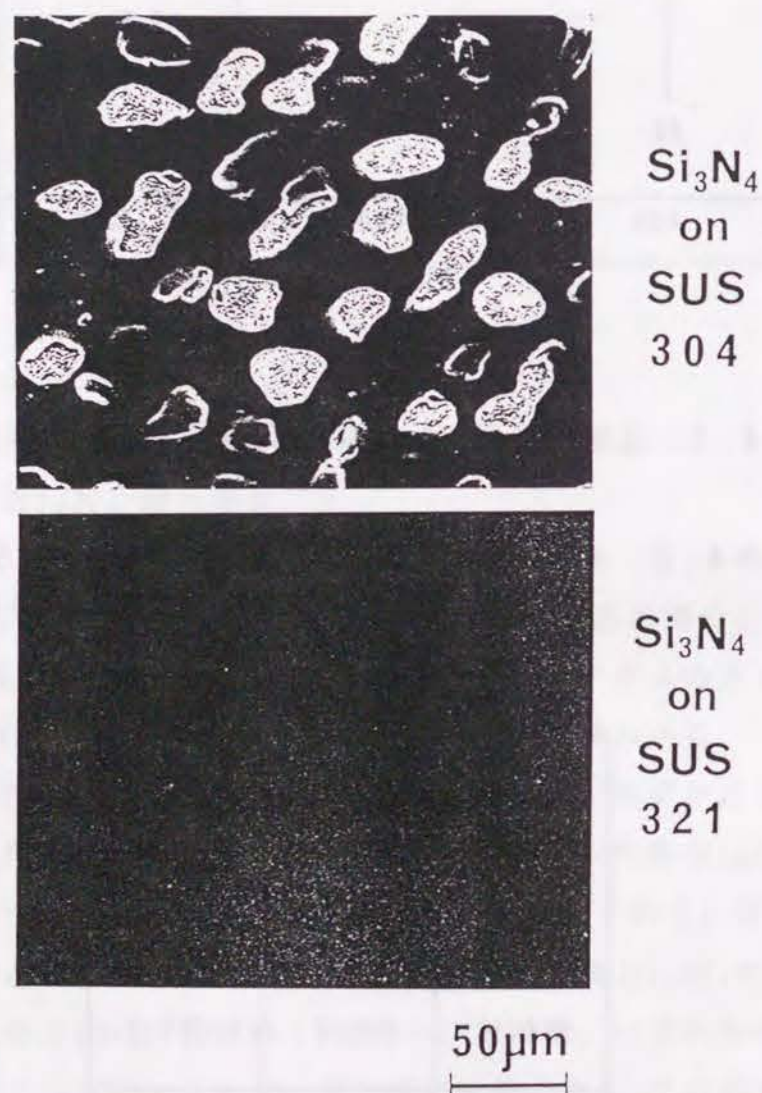


図4.2 加熱によって生じた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の形状変化のSEM像

#### 4.3.3 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜とSUS321鋼基板との界面

SUS321鋼基板表面に作製した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の密着性が、SUS304基板上の

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜よりも優れている原因を調べるために、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を17nm蒸着したSUS321基板と、この蒸着基板を1100Kで3.6ks焼鈍したものの2種類について、アルゴンイオンでスパッタリング（加速電圧:3kV）しながら、AESとXPSを用いて深さ方向の化学分析を行なった。図4.3に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を作製したSUS321の加熱試験前の試料の深さ方向の組成分布を示す。縦軸はオージェピーク高さで、横軸はアルゴンイオンスパッタリング時間である。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜中では、SiとNのピーク高さはほぼ一定の値をとるが、スパッタリング時間が約40minの付近では、すなわち、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜とSUS321基板の界面付近では、急激に減少する。一方、ステンレス鋼の主要構成元素としてのFeのピーク高さは、その界面付近から急激に増加し、その後、一定の値になる。このことから、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の深さ方向の組成は界面まで均一であり、かつ、界面における拡散や反応層が生じていないと考えられ、したがって、界面近傍の組成変化が著しくなることがわかる。

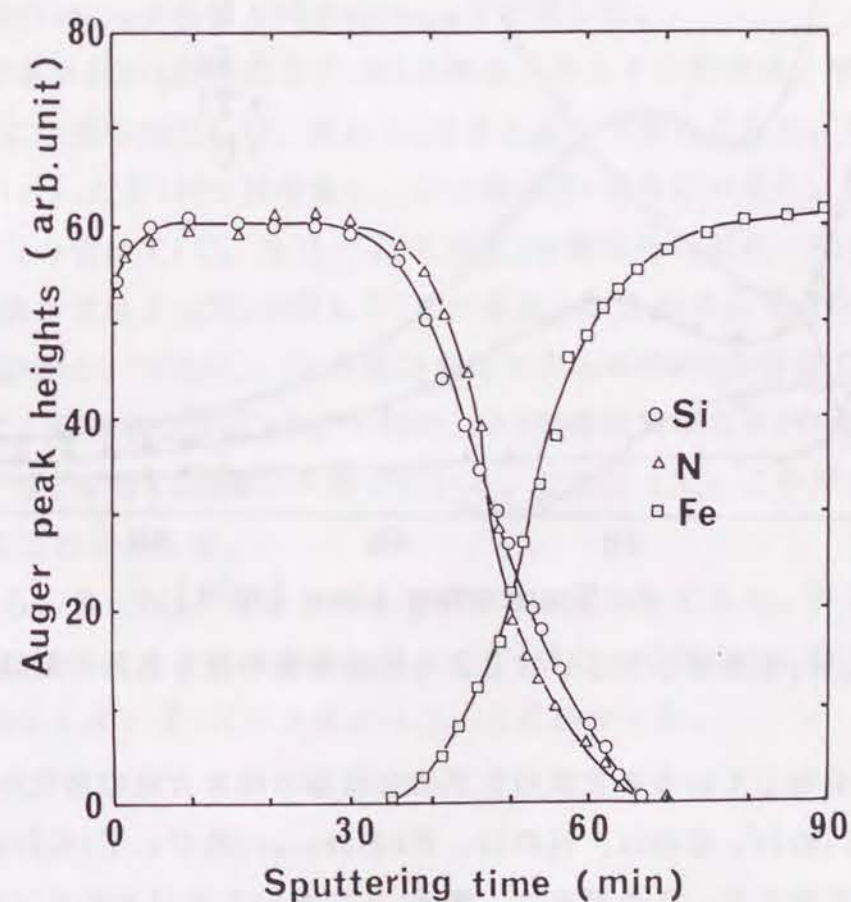


図4.3  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を蒸着したSUS321の深さ方向の組成分布



$\text{Si}_3\text{N}_4$ を蒸着したSUS321を1100Kで3.6ks焼鈍した試料の深さ方向の組成分布を図4.4に示す。加熱前の分布と比べ、異なった分布が形成されていることがわかる。加熱前には検出されなかったTiが鋼内部から界面、さらに $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜表面にわたって分布しているが、特に、膜表面と界面とに濃縮していることがわかる。また、Nの組成変化もTiと同じ傾向を示していることがわかる。Cは表面で濃縮しており、界面近傍からステンレス鋼内部に向かって緩やかに減少している。また、Feも鋼内部から膜の表面にわたって存在している。

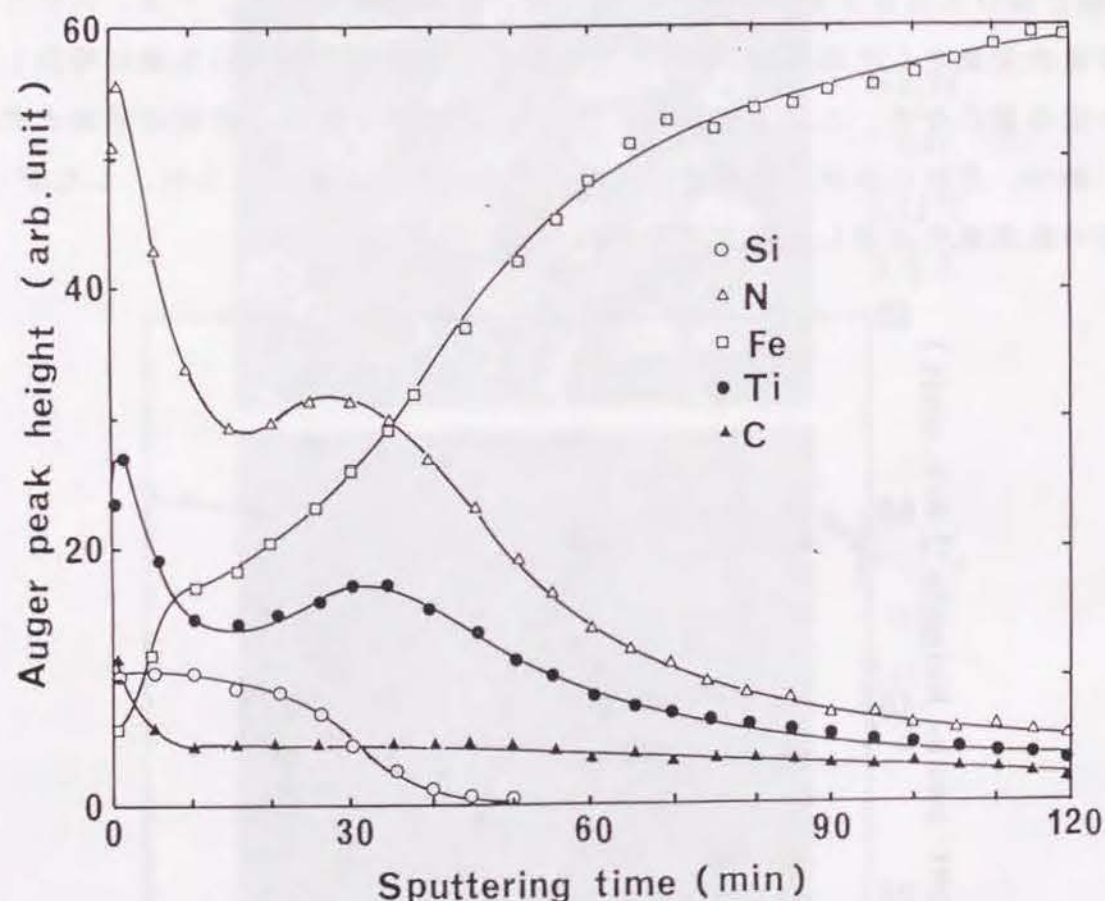


図4.4  $\text{Si}_3\text{N}_4$ を蒸着したSUS321の加熱後の深さ方向の組成分布

このように分布している各元素の化学結合状態の深さ方向の変化をXPSで調べた。表4.3に、Siの2p、Cの1s、Nの1s、Feの $2p_{3/2}$ 、及び、Tiの $2p_{3/2}$ の各結合エネルギー値の変化を示す。この測定は、図4.4においてスパッタリング時間の30min、及び、60minの各時間に対応する同じ深さについてそれぞれ行なった。また、比較のために、TiCとTiN（いずれも純度99.9%の焼結体）について測定したCの1s、N

表4.3 各元素の深さ方向の結合エネルギー値の変化 (eV)

	Si 2p	N 1s	Ti $2p_{3/2}$	C 1s	Fe $2p_{3/2}$
1.8 ks	101.6	397.6	455.2	283.0	706.9
3.6 ks	—	397.7	454.9	283.0	706.8
TiC	—	—	455.9	282.8	—
TiN	—	396.9	455.8	—	—
Fe	—	—	—	—	706.8

の1s、及び、Tiの $2p_{3/2}$ の各値と純鉄の $2p_{3/2}$ も記載した。

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜中である30minの深さでは Siの結合エネルギーの値は、表4.2に示すステンレス鋼上に作製した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のSiの値とよく一致しており、Nの結合エネルギーの値は $\text{Si}_3\text{N}_4$ とTiNのNの値に、Cの値はTiCのCの値に、Feの値は純鉄のFeの値に、Tiの値はTiC、及び、TiNのTiの値とそれぞれ一致している。したがって、この深さでは $\text{Si}_3\text{N}_4$ の他にTiCが存在し、さらに、TiNの存在の可能性もあることがわかる。さらに、Siが検出されなくなる60minの深さでは、Nの値はTiNのNの値に、Cの値はTiCのCの値に、Feの値は純鉄のFeの値に、Tiの値はTiC、及び、TiNのTiの値と一致している。したがって、この深さではTiCとTiNが混在することがわかる。

以上の結果から、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を蒸着したSUS321を加熱すると、界面に基板内部から TiとCが拡散してきて、一部、結合してTiCとして析出し、さらに、Tiの一部は $\text{Si}_3\text{N}_4$ と反応して、TiNが生成されることがわかった。

#### 4.4 考察

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を表面に作製したステンレス鋼基板を加熱すると、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ とステンレス鋼の熱膨脹率 $\alpha$ の差 ( $\text{Si}_3\text{N}_4 \sim 2.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ <sup>50)</sup>、SUS304、SUS321



ステンレス鋼 $\sim 2 \times 10^{-5}$   $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) によって、膜と基板との界面に応力が発生する。SUS321とSUS304とではその熱膨脹率が同じにもかかわらず、SUS321上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は健全であったが、SUS304上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は剥離した。このことはTiCの表面析出の起こるSUS321上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の方が、TiCの表面析出が起らないSUS304上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜よりも、密着性が優れていることを示している。そこで、この密着性強化機構を調べるために $\text{Si}_3\text{N}_4$ を蒸着したSUS321を加熱したものについて、Ti、C、Nの組成と化学結合状態の深さ方向の変化をそれぞれAESとXPSを用いて調べた。その結果、TiCがSUS321内部から $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜内にわたって分布し、さらに、一部のTiは、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜と反応してTiNとなっていることがわかった。この反応が起こるのは、TiNの生成自由エネルギー( $= -58.1 \text{ kcal/窒素1g原子}$ )の方が、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の生成自由エネルギー( $= -24.5 \text{ kcal/窒素1g原子}$ )よりも大きい<sup>26)</sup>ためであると考えられる。

$\text{Si}_3\text{N}_4$ を蒸着したSUS321を加熱すると、TiCが $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜とSUS321基板の界面に析出してくるが、この機構はTiCがSUS321表面に析出する場合の機構<sup>29)</sup>と同じであると考えられる。TiCがSUS321内部に存在するよりも $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜とSUS321基板との界面に析出する方が、ひずみエネルギーが一層緩和するとともに界面エネルギーが低下するからである。

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の密着性がSUS321上の方がSUS304上よりも優れている原因は、加熱により鋼内部から拡散してきたTiが $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜とSUS321基板との界面とその近傍にCと反応してTiCとして析出していく過程で、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と反応してTiNが生成するためであると考えられる。また、界面近傍からSUS321内部に向かって、緩やかにTi化合物の濃度が減少していく傾斜組成域が形成されている。この傾斜組成域は $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜とSUS321基板の界面の急峻性を和らげ、熱膨脹率の差によって生じる熱応力の界面への集中を緩和することができる。以上の2点の機構により、SUS321上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は加熱冷却作用を受けても、剥離や亀裂などの欠陥が生じず、健全であった。一方、SUS304上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は、その界面にTiCの析出によって形成される反応層と応力緩和層がないために、界面やその近傍の構造が熱応力にたいして不安定であり $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜が割れたり剥離した。

図4.5にSUS304とSUS321上に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を作製した場合の密着性を与える機構の違いを模式的に示す。

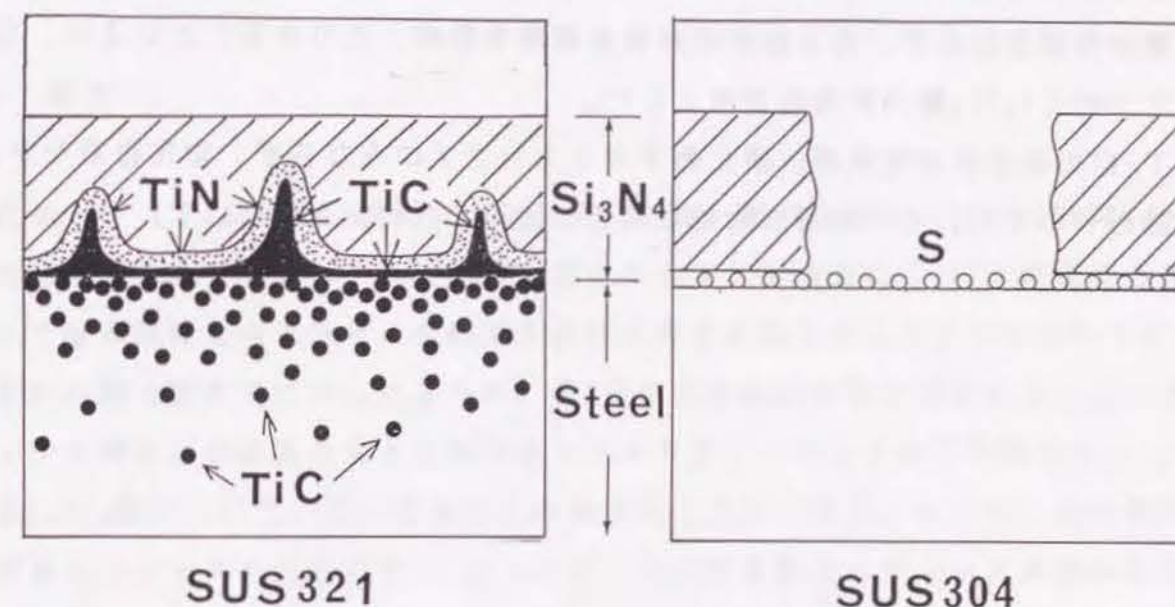


図4.5 SUS304とSUS321上に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を作製した場合の密着性の機構

#### 4.5 結言

市販のステンレス鋼(SUS321とSUS304)上に高周波マグネトロンスパッタ法により $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を作製し、これらを真空中で加熱冷却することで $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の密着性を調べた。さらに、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜とステンレス鋼の界面組成を分析し、密着性に及ぼす因子を検討した。その結果、以下の結論が得られた。

(1)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ を蒸着したステンレス鋼を真空中で加熱後、室温まで急冷した結果、SUS304上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は剥離したが、SUS321上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は健全であった。このことからSUS321上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は、SUS304上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜よりも密着性が優れていることがわかった。

(2)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ を蒸着したSUS321を加熱後、深さ方向の組成分析と化学結合状態分析をAESとXPSを用いてそれぞれ分析した。その結果、鋼内部から拡散してきたTiとCが、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜とSUS321基板との界面、及び、その近傍にTiCとして析出し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜内へ成長して過程で、一部のTiが $\text{Si}_3\text{N}_4$ と反応してTiNが生成された。



(3) このようなTiC析出がSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜に対して、基板との結合継ぎ手となるTiNの反応層が形成されたり、応力緩和の傾斜組成層を形成したりすることにより、SUS 321上のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の密着性が向上した。

(4) TiCの表面析出現象が、酸化物系セラミックスのみならず、窒化物系セラミックス膜についても、その密着性改善に適応できることが示された。

## 第5章 ステンレス鋼表面に作製したTiC膜の密着性

### 5.1 緒言

炭化チタン(TiC)は、高融点(3067℃)で高い硬度を持ち(Hv: 3200kg/mm<sup>2</sup>)、耐摩耗性に優れたセラミックスである。従来から工具鋼表面にTiCを被覆することによって耐摩耗性を向上させ、その工具自体の寿命を延ばすことが行なわれてきた。第2章から第4章までに示したように、TiCの表面析出現象を利用することにより、ステンレス鋼などの鉄基合金上に高周波マグネトロンスパッタ法で作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜とSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜について、その密着性を改善することができた。そこで、本5章では、炭化物系セラミックスとしてTiCについて、その蒸着膜をステンレス鋼基板表面に、高周波マグネトロンスパッタ法よりも蒸着時のまわりこみが良いプロセスであるイオンプレーティング法を用いて作製し、この作製膜の密着性を表面析出現象により改善することを試みるとともに、表面析出現象が、セラミックス全般を対象として、その蒸着膜の密着性を改善する普遍的手法として確立できるかどうか検討した。

### 5.2 実験方法

実験に用いたステンレス鋼はSUS304とSUS321である。この2種類の鋼の組成は表2.1に示してある。また、その基板試料の形状と作製法は第2章に記載してある内容と同様である。SUS321の試料の内、一種類は、あらかじめ $1 \times 10^{-8}$  Pa以下の超高真空中において1100Kで86.4ks焼鈍し、その表面にTiCを析出させておいた。

SUS304、SUS321、及び、熱処理したSUS321の各基板表面にTiC膜をイオンプレーティング法(活性化反応蒸着法<sup>51)・52)</sup>)を用いて作製した。装置の模式図を図5.1に示す<sup>53)</sup>。装置下部に配置したハース内のTiブロックを270°偏向の電子ビームによって、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス中で熔融蒸発させ、TiC膜を基板上に形成した。蒸着時には、ハース上部におかれたプローブ電極に50Vの正の電圧を印加してガスのイオン化を促進した。また、基板にも4kVの負の電圧を印加した。基板温度は673Kで、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス圧は $6.5 \times 10^{-2}$  Paに設定した。この条件では、TiC蒸着



速度が約170nm/sとなった。TiCの膜厚は、約0.1 $\mu$ m（深さ方向の組成分析用）と約1.5 $\mu$ m（密着性の評価用）の2種類とした。

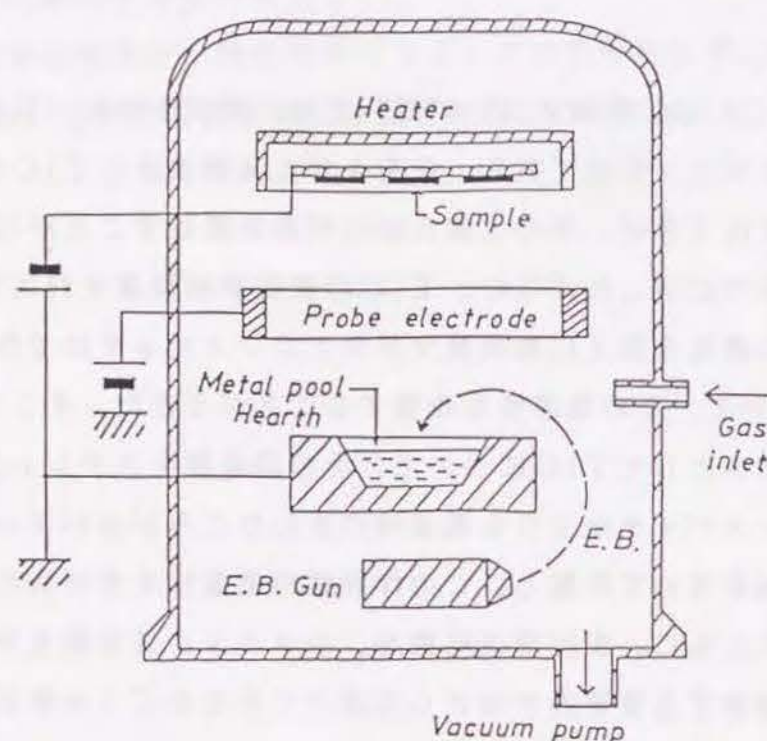


図5.1 イオンプレーティング蒸着装置の模式図

X線回折により、膜の結晶構造を調べたところ、作製したTiC膜は(111)面が配向しており、EPMA分析での結果からTiC<sub>0.87</sub>の非化学量論比に示されるCが若干不足した炭化チタンであることがわかった。本章では、便宜上この非化学量論組成の炭化チタンをTiCと記述した。

作製した膜の密着性の評価法として熱サイクル法を用いた。高い加熱速度を得るために基板の加熱は、基板裏面に熱電子を照射することにより行なった<sup>29)</sup>。TiCを1.5 $\mu$ m蒸着した基板について、10<sup>-4</sup>Pa以下の真空下で1100Kまで約10K/sの速度で昇温し、1100Kで1.8ks保持した後、約5K/sの速度で冷却するというサイクルを各試料間で密着性に差が明確になるまで、最高4回繰り返した。この熱サイクル試験により生じたTiC膜の形状変化はSEMを用いて観察し、皮膜形状の劣化の程度から膜の密着性の評価を行なった。

### 5.3 実験結果

#### 5.3.1 TiC膜の亀裂の発生挙動

TiCを蒸着したステンレス鋼について、その熱サイクル4回後の表面のSEM像を図5.2に示す。すべてのTiC皮膜に割れが生じていることが観察される。この割れの原因は、基板のステンレス鋼の熱膨張係数が $8.0 \times 10^{-6} \text{deg}^{-1}$ <sup>41)</sup>であるのに対して、TiCの熱膨張係数が $20.0 \times 10^{-6} \text{deg}^{-1}$ <sup>54)</sup>と両者に差があるために、熱サイクル試験時に発生した熱応力サイクルがと考えられる。しかしながら、大小や長さなど生じた割れの形状はステンレス鋼の種類や熱処理の有無によってことなることがわかる。

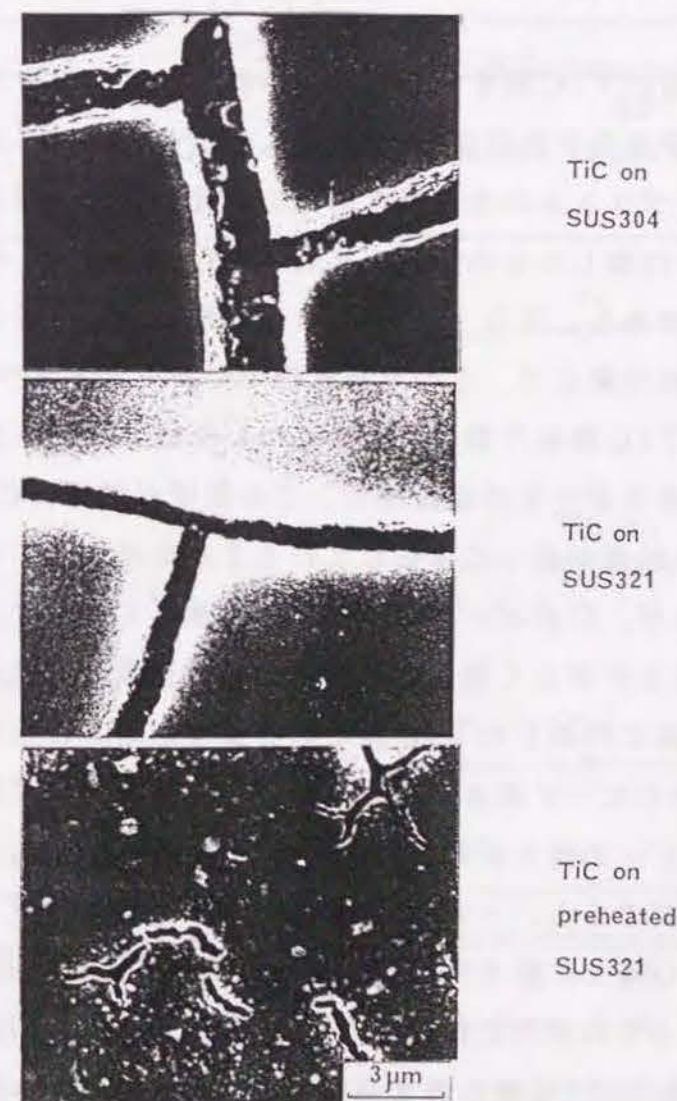


図5.2 熱サイクルによって生じたTiC膜の形状変化のSEM像



SUS304上に作製したTiC膜の割れの幅は、およそ $3\mu\text{m}$ であるのに対して、SUS321上のTiC膜の割れの幅は約 $1\mu\text{m}$ であり、さらに、熱処理したSUS321上のTiC膜の割れの形状については、SUS304上のTiC膜とSUS321上のTiC膜の割れと比較すると、その割れの幅が狭く、ほとんど伝播しておらず、非連続であることがわかる。したがって、鋼上に作製したTiC膜の割れは、熱処理したSUS321、熱処理なしのSUS321、SUS304の順に生じにくくなっており、この順にステンレス鋼表面に作製したTiC膜の密着性が優れていることがわかる。

### 5.3.2 TiC膜とSUS321鋼基板との界面

ステンレス鋼表面にTiC膜を作製したものについて、アルゴンイオンを照射しながらオージェ電子分光分析を行なった。図5.3に各元素(Ti、C、O、Fe、Cr、Ni)のオージェスペクトルの各ピーク高さの変化を示す。図5.3の(A)はSUS304上にTiC膜を作製したもののピーク高さ変化で、(B)はSUS321の場合のピーク高さ変化である。図5.3の(C)は前処理したSUS321上にTiCを作製したもののピーク高さ変化で、その界面近傍でのオージェスペクトルを(D)に示す。SUS304上にTiC膜を作製したものについては、スパッタ開始後、しばらくはTiとCのピーク高さが一定の値を保ち、この領域が鋼表面に作製したTiC膜である。なお、若干の酸素が膜中に存在していることもわかる。さらにスパッタし続けると、Ti、C、及び、Oのピーク高さが同時に著しく減少する一方、Fe、Cr、及び、Niのピーク高さが著しく増加する。このピーク高さ変化の著しい領域が、SUS304とその表面に作製したTiC膜との界面である。さらにスパッタし続けると、Ti、C、及び、Oのピーク高さが減少し続けた後、ほとんど消滅する。一方、Fe、Cr、及び、Niのピーク高さが増加し続け、一定の値にとる。この一定値の続く領域がステンレス鋼基板である。一方、TiC膜を前処理したSUS321上に作製したものは、SUS304上に膜を作製したものに比べ、界面付近での各元素のピーク高さ変化が緩慢になっていることがわかる。このことは、前処理したSUS321基板とその表面に作製したTiC膜との界面には、そのスペクトル形状からもわかるように、析出したTiCの連続した濃縮層が形成されていることを示している。

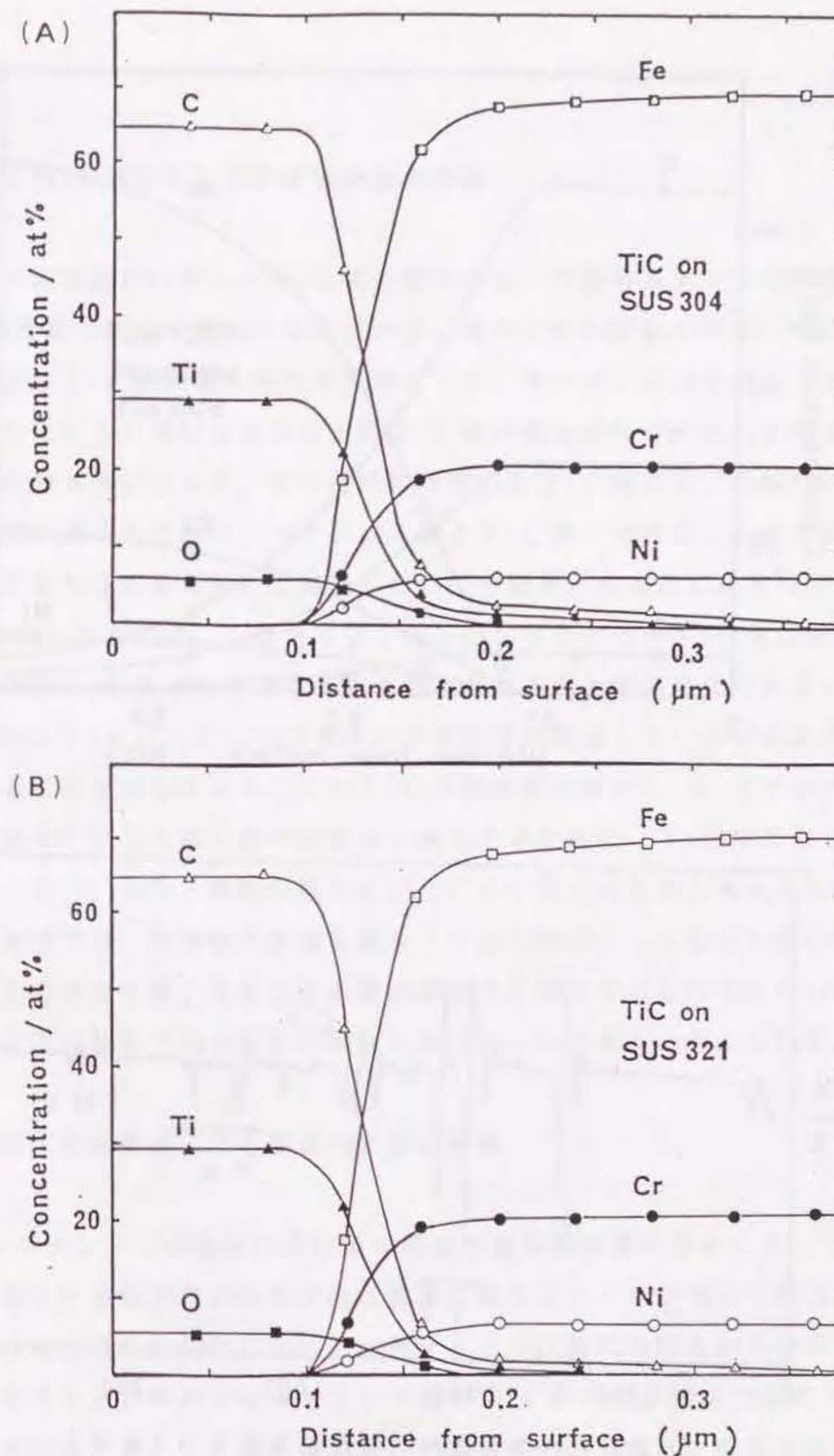


図5.3 TiCを蒸着したステンレス鋼の深さ方向の組成分布  
(A) SUS304 (B) SUS321



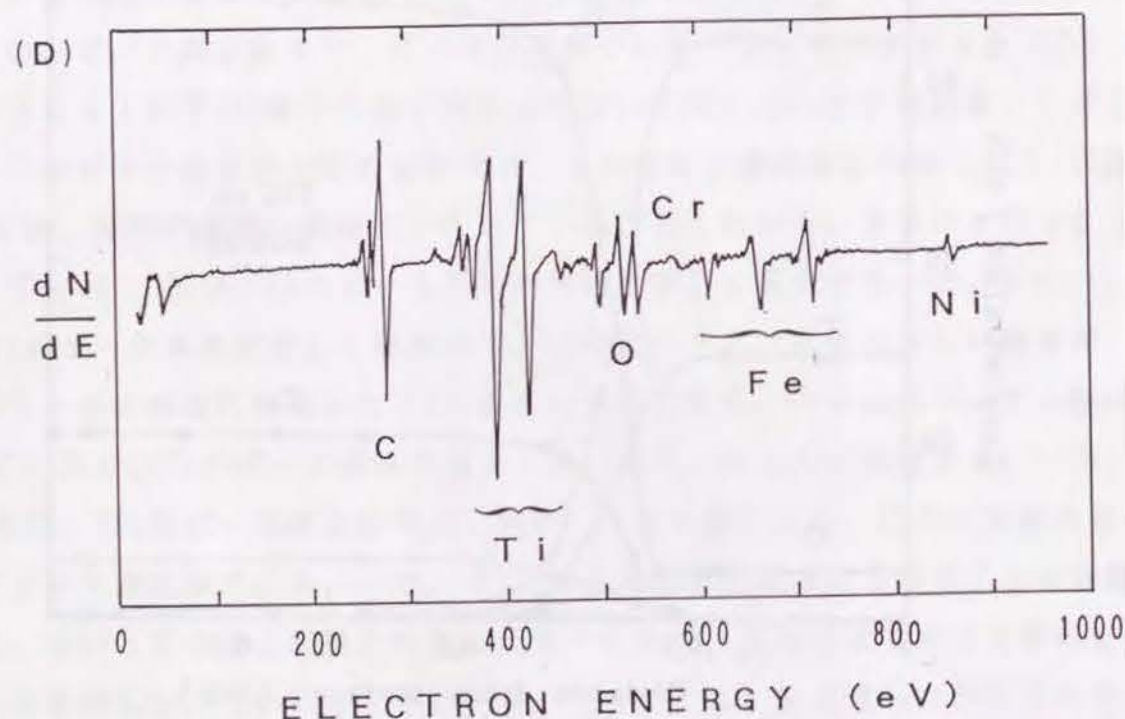
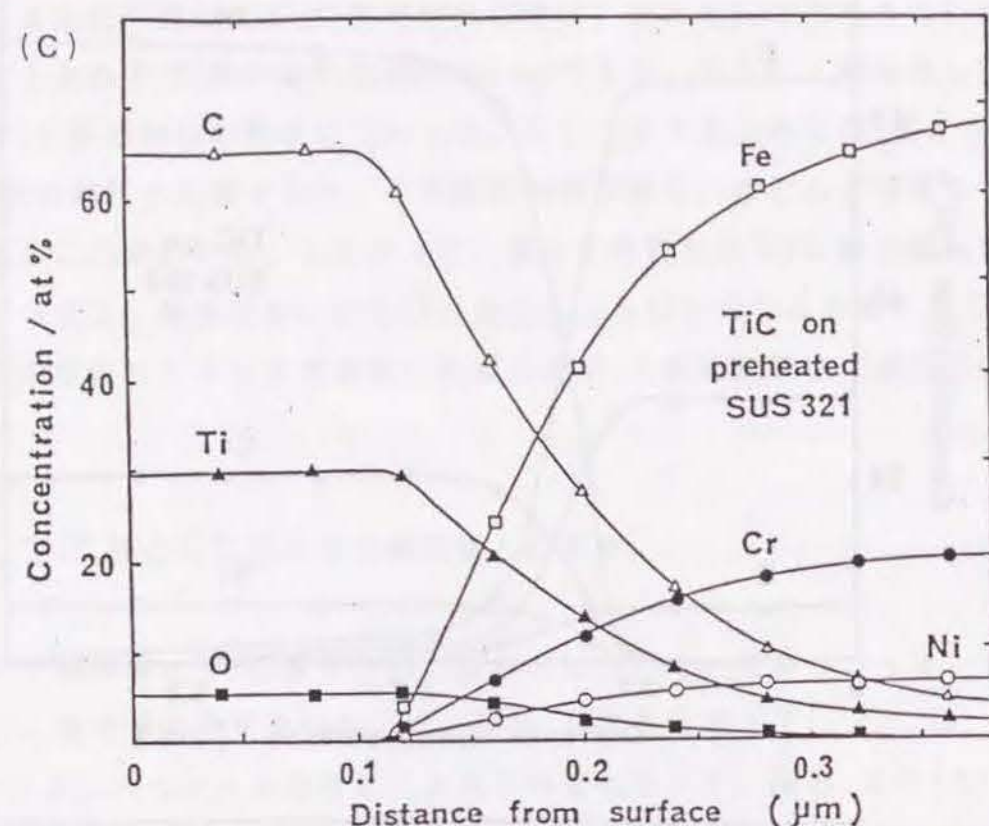


図5.3 TiCを蒸着したステンレス鋼の深さ方向の組成分布  
(C) 前処理したSUS321 (D) 界面でのオージェスペクトル

## 5.4 考察

### 5.4.1 TiCの析出による密着性改善の機構

ステンレス鋼表面に作製したTiC膜の密着性は、下地のステンレス鋼基板とそのTiC膜との界面の組成や構造に左右される。熱サイクル試験の結果、前処理したSUS321上のTiC膜が最も割れが入りにくく、次いで、SUS321上のTiC膜が割れが入りにくく、SUS304上のTiC膜が最も割れやすい。このように鋼の種類や前処理の有無によって、その表面に作製したTiC膜に生じる割れの形状に差が生じた原因を調べるために、ステンレス鋼とTiC膜との界面における組成分布をオージェ電子分光分析器を用いて観察した。その結果、前処理したSUS321上にTiC膜を作製したものは、SUS321やSUS304上にTiCを作製したものに比べ、下地鋼とTiC膜との界面とその近傍における各元素の変化の度合いが緩慢であった。これはTiCがステンレス鋼中の界面近傍に濃縮している傾斜組成領域が形成されていることを示している。このTiCの傾斜組成層が5.4.2で示すように熱サイクル試験時に生じた応力集中の緩和に寄与するために、TiC膜に生じた割れが伝播しにくくなり、また、割れの幅も広がりにくくなったものと考えられる。

なお、本実験では、密着性の評価を熱サイクル試験によって生じた膜の割れから行なったが、この方法は膜と基板との直接の接合力を測定するものではないが、実用上の観点からは広い意味での密着性の評価の手法の一つであると考えられる。

### 5.4.2 傾斜組成構造による密着性改善の機構

TiC膜/ステンレス鋼界面における中間層や傾斜組成層の厚みによって熱サイクル試験時に発生する熱応力が緩和される機構を簡単なモデルを用いて検討した。ここでは、応力分布形成の単純化のために、熱サイクル試験における加熱時のみの熱応力発生モデルを考える。熱応力はステンレス鋼とTiC膜の熱膨脹率の差によって生じる。熱膨脹率の差によって生じる熱応力の大きさやその分布は、金属表面の酸化皮膜についてDouglass<sup>55)</sup>が求めているのでTiC膜についても同様なモデルを検討した。

ステンレス鋼表面にTiCの均一組成膜が形成される場合を考えると、加熱時の変



形や応力は図5.4に示されるように分布する。図5.4(A)に、TiCを長さLのステンレス鋼表面に作製した場合の室温 $\theta_r$ における変形や応力分布を示す。Sはステンレス鋼でTはTiC膜を表す。 $\theta_r$ では変形や応力は存在しない。 $\Delta\theta_r$ だけ加熱すると、図5.4(B)に示される応力が発生する。ただし、膨脹する方向は長さ方向に限定し、また、TiC/ステンレス鋼界面と反対側のTiC表面とステンレス鋼表面では応力は発生するしないと仮定する。 $\alpha_s$ はステンレス鋼の熱膨脹係数、 $\alpha_T$ はTiCの熱膨脹係数で、前述したように $\alpha_s > \alpha_T$ であるから、ステンレス鋼のほうがTiCよりも大きく膨脹する。したがって、TiC側の界面では $\epsilon_T$ だけ膨脹し、ステンレス鋼側の界面では $\epsilon_s$ だけ縮小するために、TiC/ステンレス鋼界面では剪断応力が発生する。

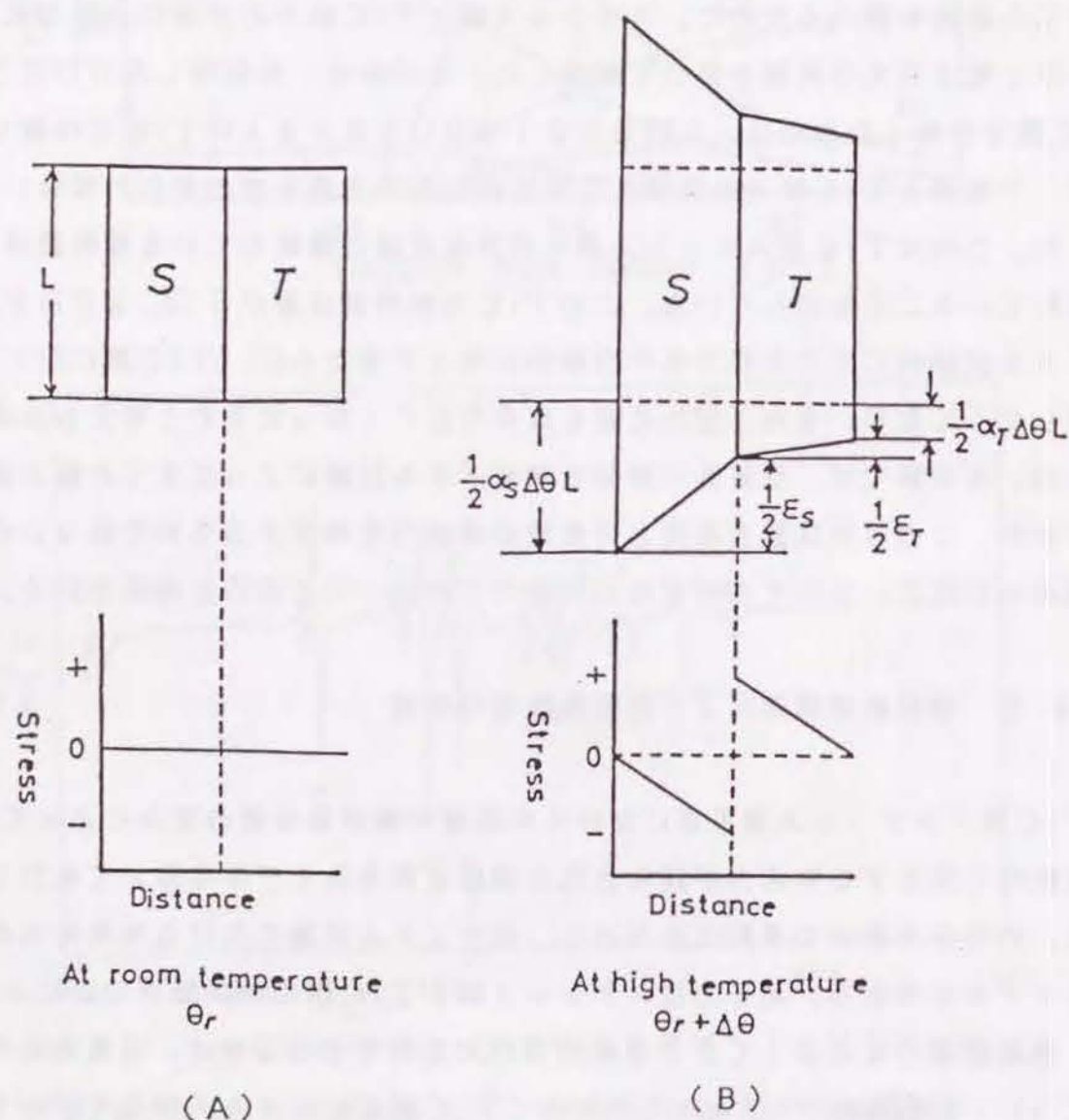


図5.4 TiCの均一組成膜が形成される場合の加熱による変形と応力分布

次に、図5.5(A)に示されるように、TiC膜とステンレス鋼の間に、TiCを含んだ中間層Iが存在する場合を考える。中間層Iはステンレス鋼中にTiCが分散する層である。この中間層を仮定したのは熱応力緩和機構を簡単に説明するためである。この中間層の熱膨脹係数の大まかな平均値 $\alpha_I$ は、TiCの組成が連続的に変化するとして、便宜上、 $\alpha_s > \alpha_I > \alpha_T$ と仮定する。図5.5(B)に加熱後の応力分布を示す。中間層のTiC側では、引張応力が作用して $\epsilon_{I/T}$ だけ膨脹し、中間層のステンレス鋼側では、圧縮応力が作用し、 $\epsilon_{I/s}$ だけ縮小し、各界面では、剪断応力が発生する。しかしながら、中間層の熱膨脹係数がTiCとステンレス鋼の中間の値であるために、各界面における熱膨脹の差は、中間層の存在しない場合よりも小さくなり、したがって、各界面に作用する剪断応力も低下する。このような中間層がTiCとステンレス鋼の間に形成されることによって、各界面に発生する熱応力が緩和されるものと考えられる。

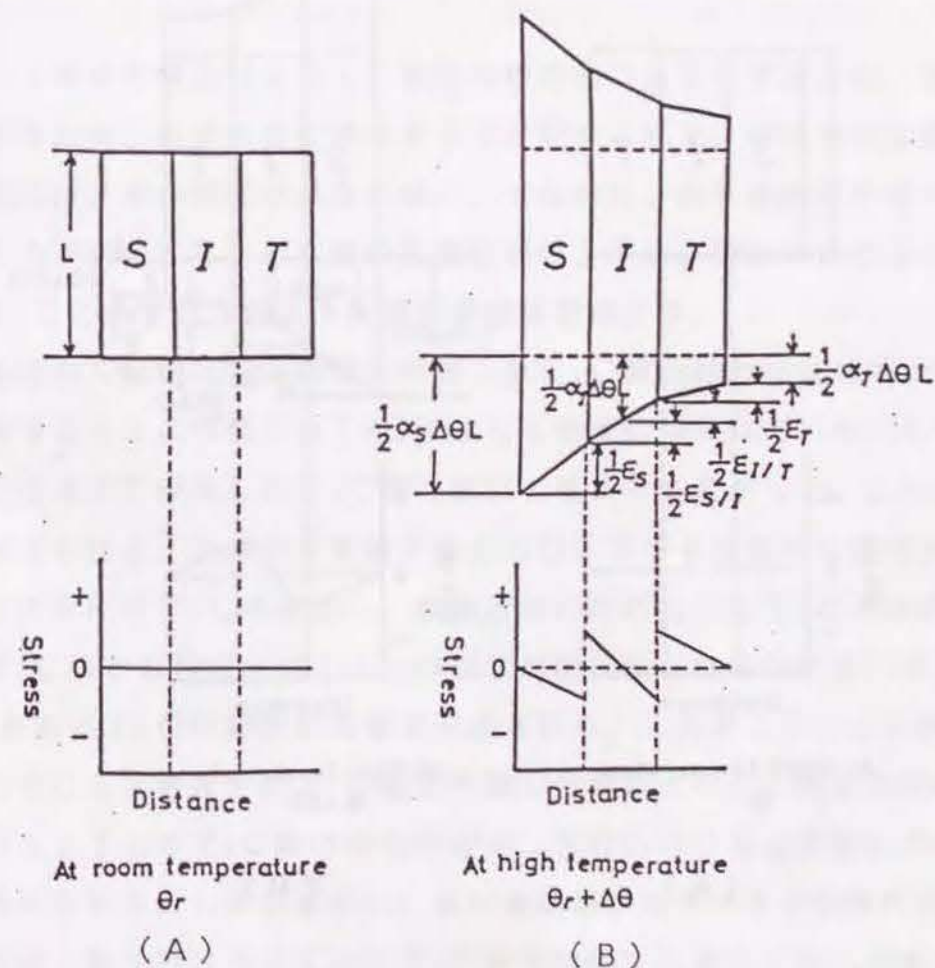


図5.5 膜とステンレス鋼の間にTiCを含んだ中間層が存在する場合の加熱による変形と応力分布



さらに、この中間層中におけるTiCの組成分布が均一ではなく、図5.6 (A)に示されるように中間層のTiC側からステンレス鋼側に向かって徐々にTiC組成が減少していく傾斜組成層を形成する場合を考える。加熱により、図5.6 (B)に示される応力分布が形成され、各界面に発生する剪断応力は一層低下し、TiC膜、中間層、及び、ステンレス鋼の全体にわたる滑らかな応力分布が形成される。これは、各界面、及び、その近傍において、組成分布勾配が緩やかであるために、熱膨張係数 $\alpha$ やヤング率 $E$ の変化も滑らかなものになるからである。したがって、密着性に大きく影響する界面の剪断力を小さくできるので、界面において急峻な組成変動を示す中間層の場合よりも、中間層中に組成勾配が存在するほうが密着性に優れていると考えられる。

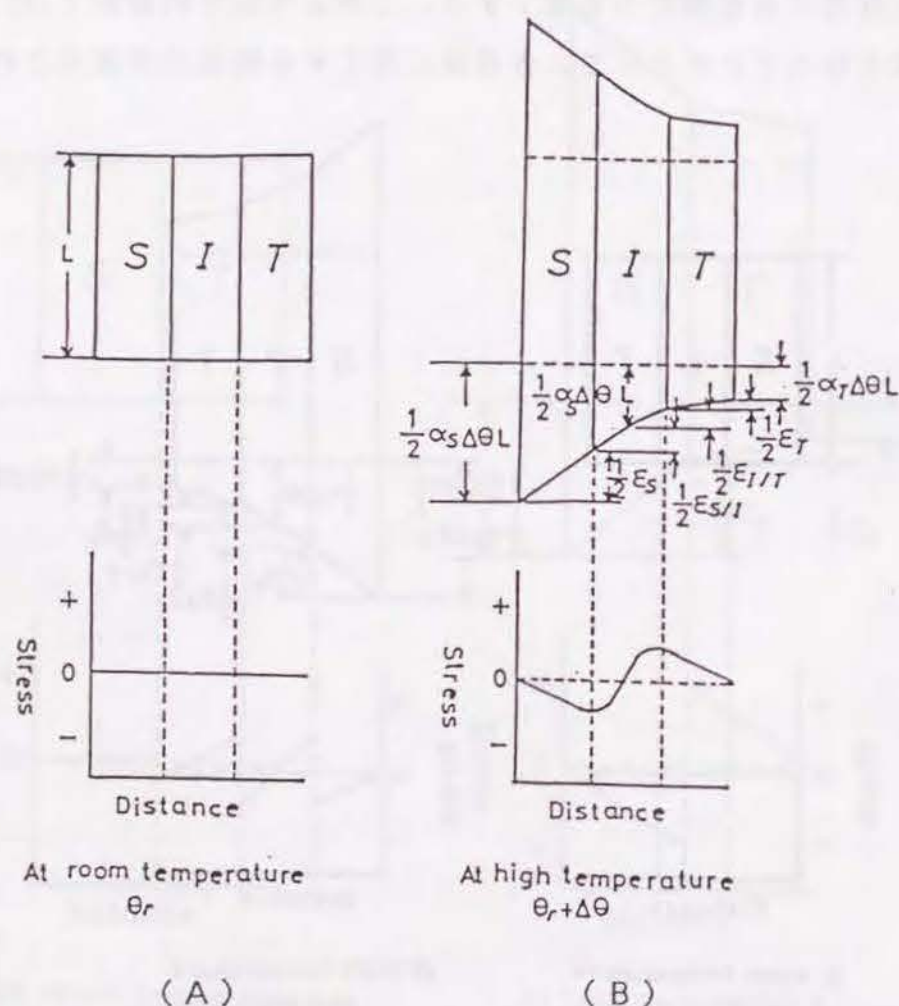


図5.6 膜とステンレス鋼の間にTiC組成が変化する傾斜組成層を形成する場合の加熱による変形と応力分布

ここで、傾斜組成層の厚みによって層内に形成される応力分布を求める。この層を厚さ $\Delta l$ のいくつかの層に分割し、各層の間、例えば、 $i$ 番目の層と $(i+1)$ 番目の層の間に生じる剪断力 $S_i$ は、

$$\begin{aligned} S_i &= W_{i+1} - W_i \\ &= \Delta l (\epsilon_{i+1} E_{i+1} - \epsilon_i E_i) \\ &= \Delta l \{ (\epsilon_i + \Delta \epsilon) (E_i + \Delta E) - \epsilon_i E_i \} \\ &= \Delta l \{ (\epsilon_i \Delta E + E_i \Delta \epsilon) \end{aligned}$$

$$(\because \Delta \epsilon \Delta E \approx 0)$$

(ここで、 $W$ ：引張力、 $E_i$ ：ヤング率、 $\epsilon$ ：歪)

で求められ、 $i$ 番目の層と $(i+1)$ 番目の層の間に生じる剪断力は、歪 $\epsilon$ とヤング率 $E$ の差、すなわち、組成の差に依存することが示された。中間層内に組成勾配が形成される場合には、その勾配が小さいほど、すなわち、傾斜組成層が厚いほど、層内に発生する応力が減少するために膜の密着性が向上する。熱処理したSUS321に形成されるTiCの分布はこのような傾斜組成を形成する。

また、未処理のSUS321表面に作製したTiC膜の割れは連続的であり、熱処理したSUS321上に作製したTiC膜よりも密着性は劣っていた。しかし、その幅はSUS304上に作製したTiC膜の割れの幅よりも狭かった。この原因はつぎのように考えられる。真空中で加熱するとSUS304の表面にはSが偏析するが、SUS321表面にはTiCの析出し、表面近傍には析出したTiCの傾斜組成層が形成される。TiC膜をSUS321上に作製後加熱試験した場合にも、SUS321とTiC膜の界面にTiCの傾斜組成層が形成される。したがって、この傾斜組成層の存在により、SUS304上にTiC膜を作製した場合よりも、熱応力が緩和されるためにSUS321上のTiC膜の割れの幅が、SUS304上の割れの幅よりも狭くなったと考えられる。しかしながら、傾斜組成層が熱サイクル試験時に形成されるために、熱処理したSUS321上にTiC膜を作製する場合に比べ加熱時間が短くなり、熱応力を緩和する傾斜組成層の幅も厚くならない。したがって、SUS321上に作製したTiC膜の割れは連続的であった。このようにTiCの傾斜組成層を熱処



理のみで形成することにより、鋼上に密着性に優れたTiC膜を得る方法は、ターゲットの組成を徐々に変化させながら蒸着することにより傾斜組成層を形成する方法<sup>55)</sup>に比べ、高い内部応力による傾斜組成層の劣化が少なくすむなど、優れた膜作製方法であると考えられる。

## 5.5 結言

SUS304、SUS321、及び、TiCを表面析出させたSUS321の3種類のステンレス鋼の表面にTiC膜をイオンプレーティング法により作製した後、熱サイクル試験によって、TiC膜の密着性を評価するとともに、膜の密着性に及ぼす因子を検討した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 熱サイクル試験の結果、TiC膜に生じた割れの形状を評価することにより、膜の密着性は、その基板を、熱処理したSUS321、SUS321、SUS304とした順に優れていた。
- (2) 熱処理したSUS321とその表面に作製したTiC膜との間には傾斜組成層が存在しており、この中間層が熱応力の緩和に寄与している機構を簡単なモデルを用いて示すことができた。
- (3) TiCの表面析出現象によるコーティング膜の密着性改善法が、セラミック膜全体にまで拡張できることが示された。

## 第6章 Ti<sup>+</sup>イオン注入したSUS304ステンレス鋼と純鉄の表面組成とその表面に作製したTiC皮膜の密着性

### 6.1 緒言

表面析出法は、高真空中加熱により材料の表面組成を著しく変化することができる表面改質法である。第2章から第5章までに示したように炭化チタンの表面析出現象を応用することによって、 $Al_2O_3$ 、 $Si_3N_4$ 、及び、TiCの各セラミックスのコーティング膜の密着性をすべて改善することに成功した。しかしながら、金属中に表面析出化合物の構成元素であるTiとCを添加させるためには、母材の熔融液中にその元素材料を溶かし込むというプロセスが必要があり、母材合金の固溶限との兼ね合いや、熔融添加にともなう強度、組織変化の調整などプロセスが複雑化しやすいという問題点がある。このため、容易に母材に析出元素を添加できるようにすることが、表面析出法によるセラミックスのコーティング膜の密着性改善法の応用範囲の拡大のための課題となっている。

固溶限の有無にかかわらず元素を常温で強制添加できる非平衡プロセス<sup>57)、58)</sup>としてイオン注入法がある。イオン注入法は、原子・分子をイオン化し、荷電粒子にすることによって高いエネルギーに加速し、指定の元素を材料表面から特定の深さに叩き込むという物理的な元素添加法である。この方法は、局所的な、超高温、超急冷、超高压状態など非平衡状態での原子挿入、あるいは、原子混合法であるために、従来プロセスでは困難とされる材料表面、薄膜の微視的構造を熱力学的制約なしに制御できることが大きな特徴である。シリコンに $10^{-6}$ 原子%の微量の元素を所定の深さに精度良く添加することは、従来の熱拡散法では不可能であったが、イオン注入法はこの課題を解決し、半導体製造分野に飛躍的な発展をもたらしている。現在、シリコンなどの半導体にBやPなどの微量の不純物元素をドーピングする方法として、ICやLSIなどのデバイスの製造プロセスの中で不可欠な技術となっている。

そこで、本章では、TiCが表面に析出できるほどにはTiを含有していないSUS304ステンレス鋼と純鉄について、その各基板表面にTiをイオン注入により添加し、表面にTiCを析出させることを試み、さらに、この表面析出現象を利用して、セラミックコーティング膜の密着性を改善することをめざした。



## 6.2 実験方法

基板として市販のSUS304ステンレス鋼と純鉄を用いた。この2種類の基板の組成を表6.1に示す。表6.1からわかるように、いずれの基板もTiの含有量は僅かである。この2種類の基板を真空中で加熱しても、その表面にはTi化合物は析出せず、イオウの偏析が起こるだけである。

表6.1 SUS304鋼と純鉄の化学組成 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Ti
SUS304	0.06	0.46	0.81	0.027	0.007	8.67	18.04	0.033	0.003
純鉄	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.07		0.002	0.004

基板の形状と前処理法は第2章に記述しているものと同じである。図1にイオン注入装置の模式図を示す。装置は、イオン発生部、加速部、質量分離部、ビーム走査部、注入試料室、及び、排気系から構成される。Ti<sup>+</sup>イオンを注入する際には、まず、イオン発生部で、室温では液体であるTiCl<sub>4</sub>の塩化物を加熱気化し、高周波放電によりによりTi<sup>+</sup>にイオン化し、引き出し電圧によりイオンビームとして取り出される。さらに、イオンビームは加速部により一定のエネルギーにまで加速され、質量分離器に入る。このイオンビームの中には、Ti<sup>+</sup>以外にCl<sup>+</sup>、Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>、TiCl<sup>+</sup>、さらに、不純物として、O<sub>2</sub><sup>+</sup>、N<sub>2</sub><sup>+</sup>などが混ざり込んでくるが、質量分離器(マグネット)の作用により特定の質量、すなわち、Ti<sup>+</sup>の質量を持つものだけを高純度に通過させることができる。質量分離されたイオンビームは、ビーム走査部で三角波静電界により掃引して基板に当たるイオンビームの均一性が確保される。

本実験におけるイオン注入の主な条件は、注入直前の真空度が $5 \times 10^{-5}$  Pa、基板温度を室温、加速電圧を150kV、さらに、Ti<sup>+</sup>イオンの注入量を $1 \times 10^{17}$  個/cm<sup>2</sup>とした。

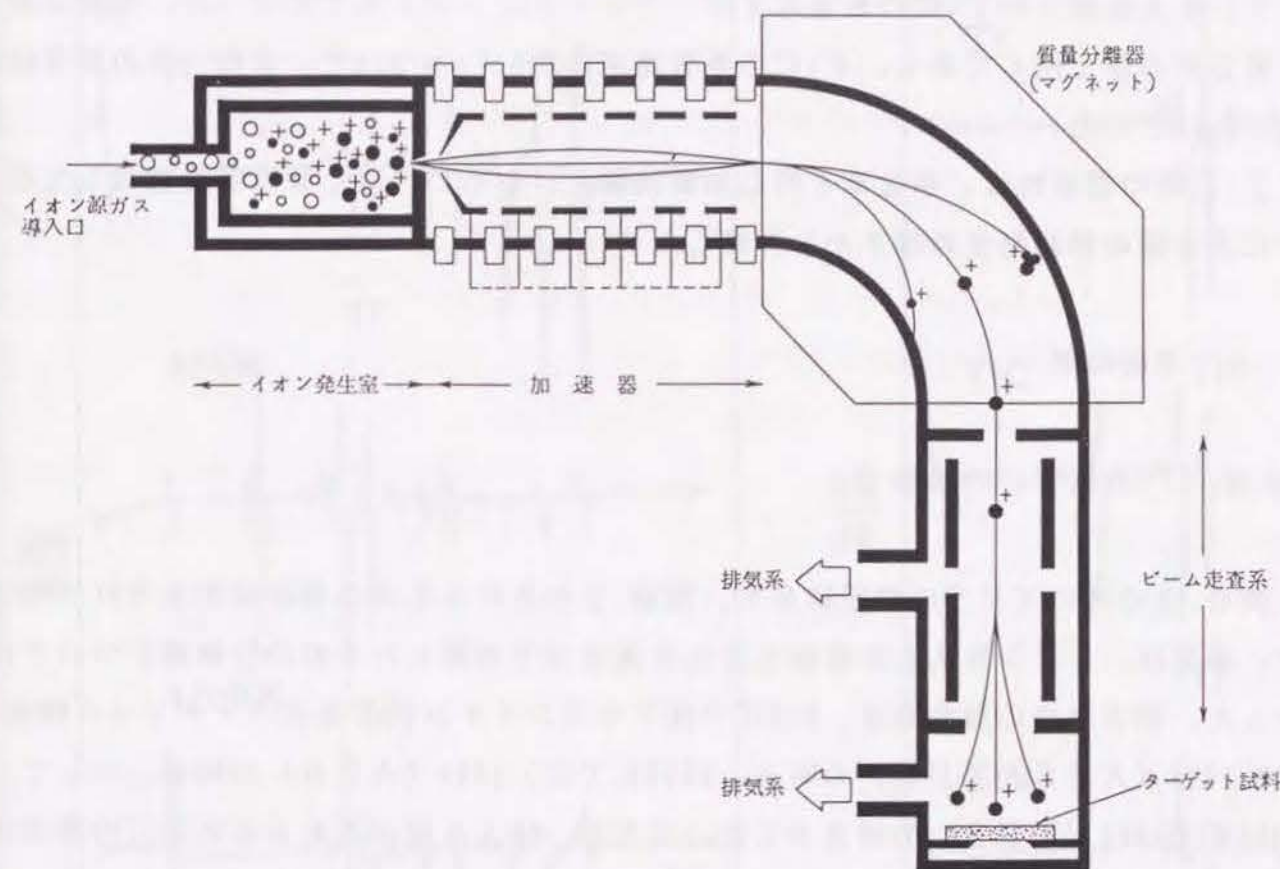


図6.1 イオン注入装置の模式図

Ti<sup>+</sup>イオン注入した基板をAES装置内に入れ、 $10^{-7}$  Pa以下の真空中で加熱しながら、基板表面の組成変化をAESを用いて観察した。また、基板表面の化学結合状態の分析にはXPSを用いた。試料の加熱は、第5章に用いた方法と同じ電子衝撃加熱法を用いた。Ti<sup>+</sup>イオン注入した基板は室温から1250Kまで階段状に昇温していった。すなわち、300K、500K、600K、700Kと段階的に昇温し、700Kから1200Kまでは50Kおきに加熱温度を設定した。また、各所定の温度での保持時間は1.8ksとした。なお、1250Kでは18ks保持した。AESによる表面組成の観察は所定の温度に到達した時点から0.18ks後に行ない、1250Kでの測定は18ks後にも行なった。

Ti<sup>+</sup>注入基板と、この基板を900K、あるいは、1250Kまで加熱したものを、アルゴンイオンスパッタリングしながらAES分析することによりその深さ方向の組成分布を求めた。なお、スパッタリング速度はTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で $5.0 \times 10^{-11}$  m/sとした。



Ti<sup>+</sup>注入基板へのTiCの蒸着はイオンプレATING法で行なった。蒸着条件は第5章と全く同じである。TiCの蒸着速度は約0.1μm/minで、また、その膜厚は、約1.5μmとした。

TiC膜の密着性は、第2章と同じ加熱試験と、さらに、微小硬度計を使用して圧子による膜の割れ発生の様子から評価した<sup>15)</sup>。

## 6.3 実験結果

### 6.3.1 注入Ti<sup>+</sup>の状態

表6.2のAにXPSの測定結果を、図6.2のAにAESの測定結果をそれぞれ示す。測定は、イオン注入した基板とこれを真空中で加熱したもの2種類について行なった。深さ方向の測定点は、900Kではアルゴンイオンによるスパッタリング開始後0.18ks (AESとXPS)の時点、1200Kでは0.18ks (AES)の時点、そして、1250Kで18ks (XPS)の時点とした。ただし、注入基板のXPSとAESの測定は、約10s間スパッタリングして試料表面の汚染層を除去した後に行なった。

表6.2 Ti<sup>+</sup>注入鋼と標準試料のXPSの測定結果 (eV)

		状 態	Ti2p <sub>3/2</sub>	C1s	N1s
A	Ti <sup>+</sup> 注入鋼	注入直後	454.6		
		900K焼鈍	456.0	283.1	
		1250K焼鈍	455.6		397.3
B	標準試料	チタン	454.5		
		TiC	455.9	282.8	
		TiN	455.8		396.9

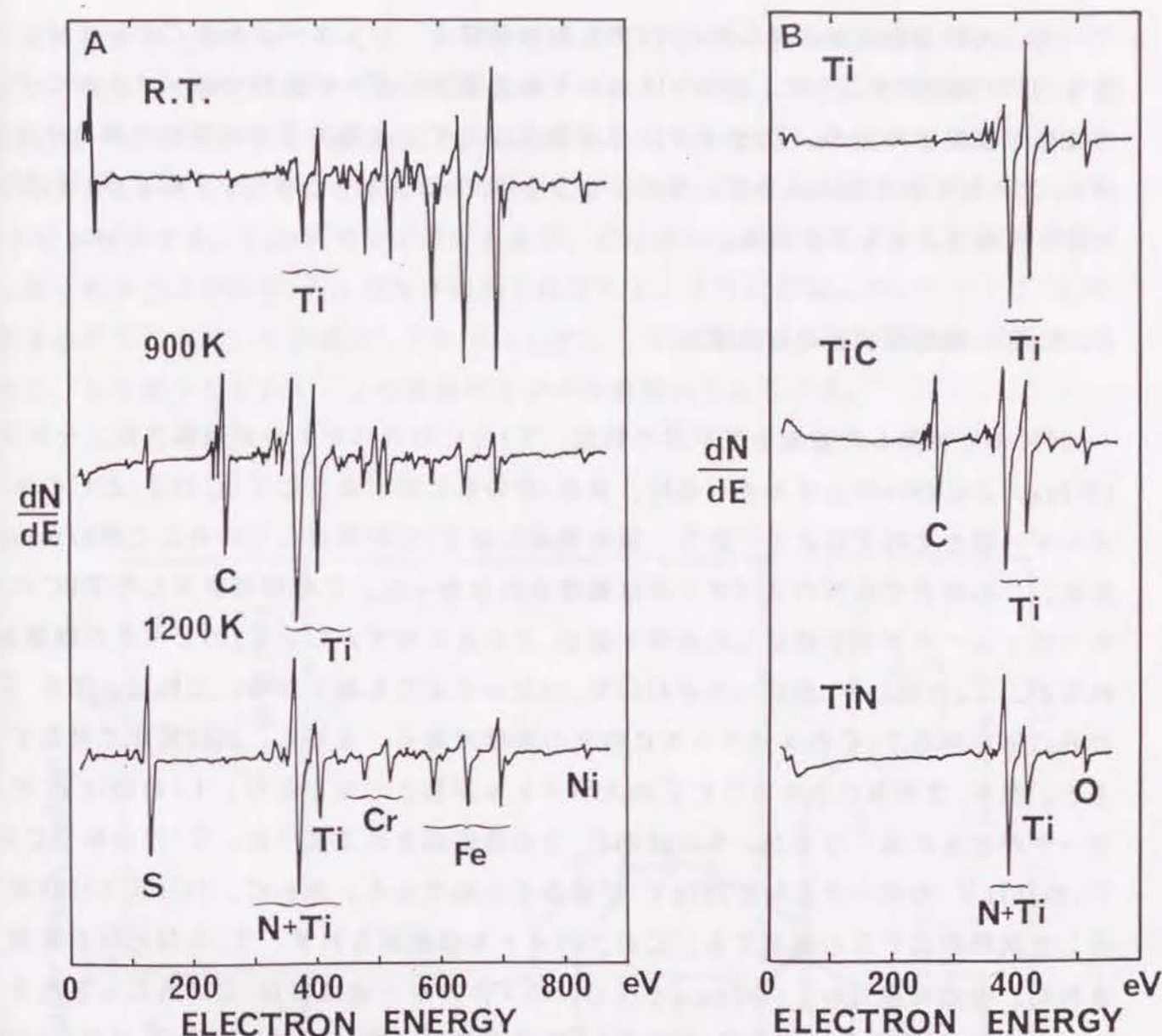


図6.2 Ti<sup>+</sup>注入鋼と標準試料のAESの測定結果

この測定結果は、市販の純チタン、TiC、及び、TiNの値と比較した。これらの比較試料についてのXPSとAESの測定結果をそれぞれ、表6.2のB、図6.2のBに示す。表6.2のAからわかるようにイオン注入した基板のTiの2p<sub>3/2</sub>のピークのエネルギー値は、表6.2のBに示す純チタンのエネルギー値と一致している。このことから、イオン注入により基板表面に打ち込まれたTi<sup>+</sup>は、注入された時点では基板試料の構成元素とは全く化学反応を起こさず、自ら電子を獲得することにより、チタン元素として存在していることがわかる。



一方、AES分析から得られたTiのLMM遷移オージェスペクトルについては、図6.2のBに示すように、387eVと418eVの2個所にピークを持つスペクトルにその特徴が観察されるが、Tiがチタン化合物とならずに金属チタンの単体の場合には、図6.2のAに示されるように、そのスペクトルのうち387eVのピーク高さが418eVのピーク高さよりも低くなる。

### 6.3.2 鋼基板表面の組成変化

900Kまで加熱した基板をXPSで測定、TiとCのスペクトルが観察され、そのTiの $2p_{3/2}$ とCの $1s$ のエネルギー値は、表6.2のBに示すようにTiCのTiとCのエネルギー値とそれぞれよく一致し、基板表面にはTiCが析出していることがわかる。なお、この時点ではNのスペクトルは観察されなかった。この表面析出したTiCのオージェスペクトルを測定した結果を図6.2のAに示す。CとTiのピークが観察されるが、Tiの387eVのピークが418eVのピークよりも高くなる。これは、図6.2のBに示されるTiCのスペクトルに特有の形状である。さらに、1200Kまで昇温すると、図6.2のBに示すようにCのスペクトルが消えてなくなり、Tiの387eVのピークがさらに高くなるが、これは図6.2のBに示されるように、TiNの場合にはTiの387eVのピークとNの387eVが重なるためである。さらに、1250Kで18ks保持した試料のXPSの測定でも、Cのスペクトルは観測されず、TiとNだけが観察された。その時点でのTiの $2p_{3/2}$ とNの $1s$ のエネルギー値は表6.2のAに示されるように、表6.2のBに示すTiNのTiとNの各値と一致しており、TiNが表面析出していることが確認できた。したがって、注入 $Ti^+$ イオンは、加熱することにより、900KではTiCが表面析出し、さらに1200K以上に昇温すると、TiNがTiCにとってかわることが示された。

図6.3に基板を昇温していった時のTi (387eV)、C (272eV)、N (379eV)、S (152eV)の各オージェピーク高さの変化を示す。なお、Nのピークは、Tiのピークとそのピーク位置がほぼ同じところに存在するために重なってしまうので、Nのピーク高さは、測定したピーク高さから、TiCのピーク高さを仮定した高さを差し引いた値とした。図6.3のピーク高さは、所定の温度に達した時点から0.18ks後、及び、1.8ks後の値である。

試料温度が上昇させていくと、まず、低温域ではCのピーク高さが減少するが、これは、吸着した炭化水素や汚染のCが脱離するからである。500Kまで昇温すると、Tiのピーク高さが増加しはじめ、Cも600Kあたりから増加しはじめる。Sも少しずつ増加していく。800Kになった時にTiとCが最大になる。1050KでSが急増し、TiとCが減少する。1100KでSが最大となり、Cは減少し続ける。しかし、Nが増加しはじめるとともにTiもふたたび増加しはじめる。さらに昇温していくと、TiとNが増加するにつれ、Sが減少していく。しかし、1250Kになると、TiとNが減少し、また、Sも減少していく。この温度でリンが表面偏析しはじめる。

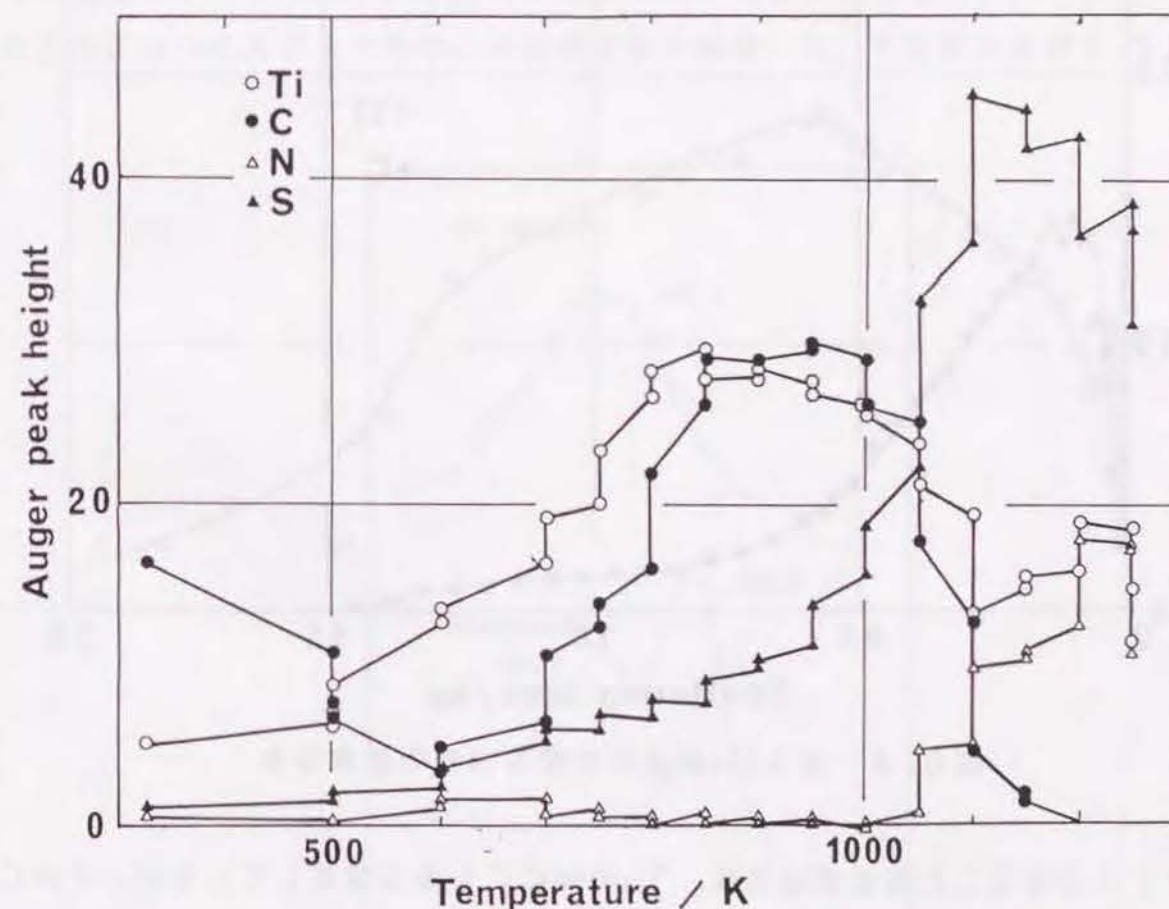


図6.3 注入304鋼基板の昇温時の組成変化



### 6.3.3 鋼基板の深さ方向の分析

図6.4にイオン注入した基板について測定した深さ方向のTiとCのオージェピーク高さ変化を示す。縦軸がピーク高さで、横軸がスパッタリング時間である。最表面には打ち込まれたTiの低い山と注入時に巻き込まれたCの低い山が存在する。表面から少し深い所（スパッタリング時間、100s）にCの高い山が、さらに深い所（600s）にTiの高い山が存在する。すなわち、150kVで加速されたTi<sup>+</sup>は表面から約 $3.0 \times 10^{-8}$ m（スパッタリング時間600s）の近傍に打ち込まれるものが最も多いということを示している。

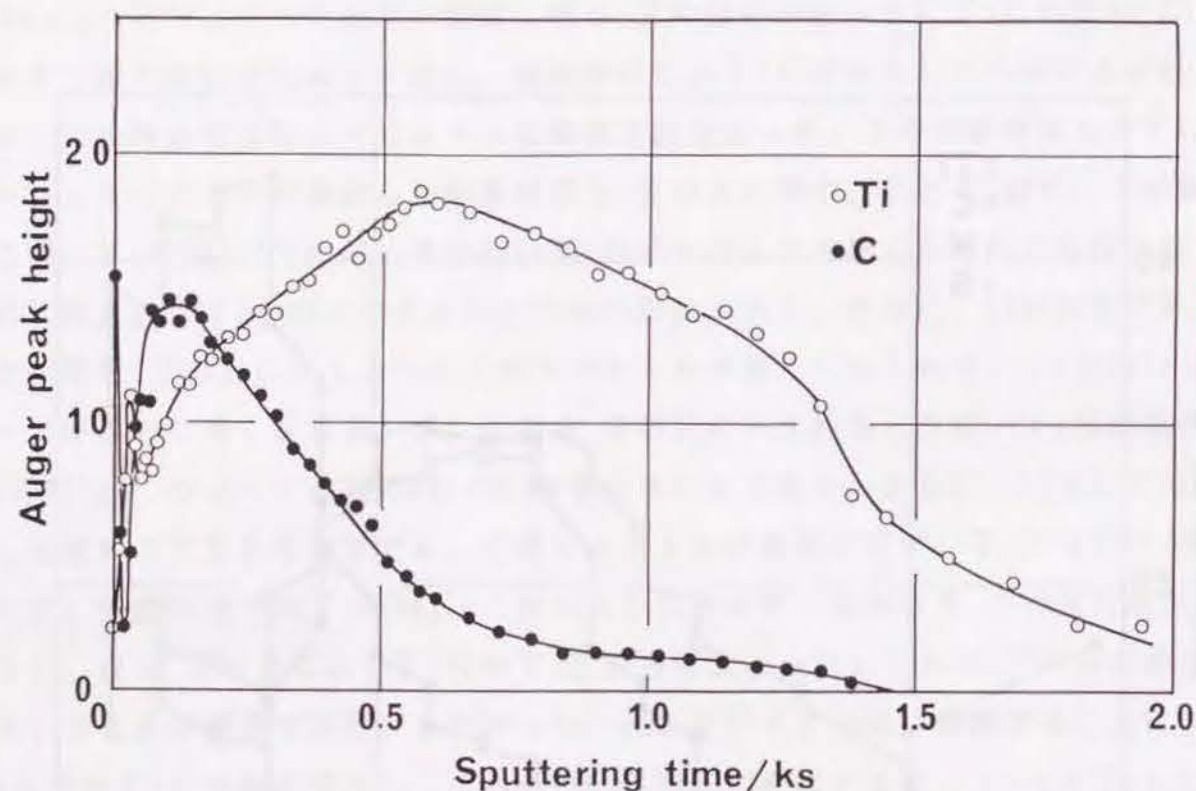


図6.4 注入304鋼基板の深さ方向の組成分布

Tiをイオン注入した基板表面には、Tiの他にCも多く存在しているが、このCはイオン注入時に雰囲気中の炭素化合物がイオン化したものが打ち込まれたり、基板表面の吸着炭素が巻き込まれたりしたものであると考えられる。このCのXPSによる1sのエネルギー値は、283.5eVであり、表6.2のBに示されるTiCのCの値に近い。しかしながら、表6.2のAに示すように打ち込まれたTiの2p<sub>3/2</sub>のエネルギー値は、

表6.2のBに示す金属チタンの値と一致し、TiCは生成されていないことがわかる。さらに、基板の合金主要元素であるFe、Cr、Niの各2p<sub>3/2</sub>スペクトルのエネルギー値は、それぞれ、707.4eV、575.0eV、853.1eVであり、一方、イオン注入を行わない基板のFe、Cr、Niの各値は、707.5eV、574.8eV、853.4eVであり、両者の値は一致しており、合金元素も炭化物を形成していない。Cが炭化物とならないにもかかわらず、炭化物に近い状態で存在する理由は、照射損傷によるCの電子状態の変化によると考えられる。イオン注入よりも加速電圧の低いイオン照射であるアルゴンイオンスパッタリングでさえも、酸化物や化合物の表面に還元<sup>59)</sup>や分解<sup>60)</sup>などの化学的損傷を与えることが報告されている。したがって、イオン注入時にTi<sup>+</sup>イオンとの相互作用により、Cが炭化物に近い電子状態に変化したものと考えられる。このような機構を調べるために、未注入の基板表面に吸着したCを60s間スパッタリングしたものについてXPSでそのCの状態変化を観察した。その結果を図6.5に示す。

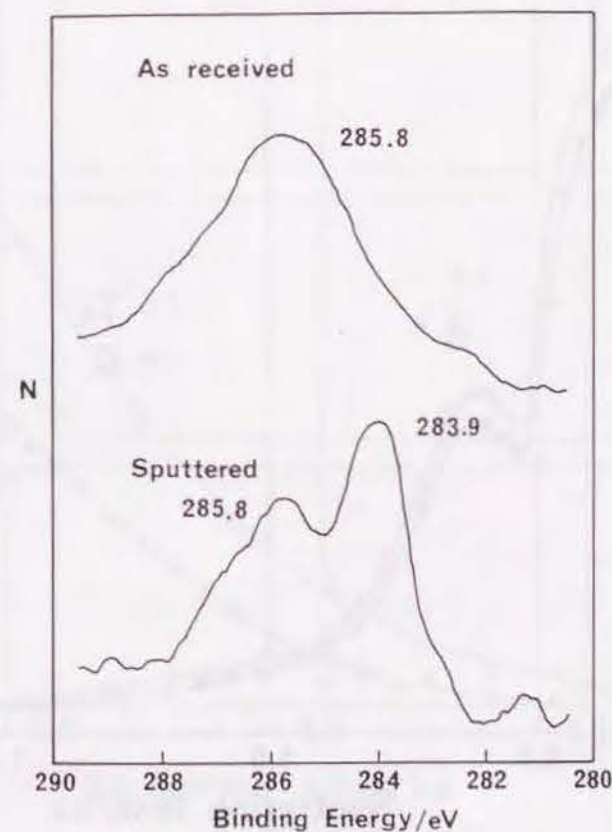


図6.5 未注入の304鋼基板表面に吸着したCのスパッタリングによる状態変化



スパッタ前の吸着Cの1sのスペクトルのピークエネルギー値は285.8eVであるが、スパッタ後は吸着Cのピークの他に283.9eVの低エネルギー側に新しいピークが出現した。すなわち、アルゴンイオンスパッタリングにより、表面に吸着したCの1sのピークは一部、低エネルギー側へ状態変化することが示された。したがって、XPSでイオン注入によりTi<sup>+</sup>とともに打ち込まれたCを観察すると、その1sのエネルギー値はTiCのような炭化物に近い値になるが、これは基板成分とCが結合して炭化物を形成したのではなく、イオン注入時のTi<sup>+</sup>イオンのスパッタ作用によりCが炭化物に近い電子状態になって巻き込まれるためである。したがって、Cは、注入されたTi<sup>+</sup>と同様に化合物を作らず単体として基板中に存在していることが示された。

図6.6に900Kまで昇温し、この温度で1.8ks間保持したものについて、アルゴンイオンスパッタリングした時のTiとCの各オージェピーク高さの変化、すなわち、

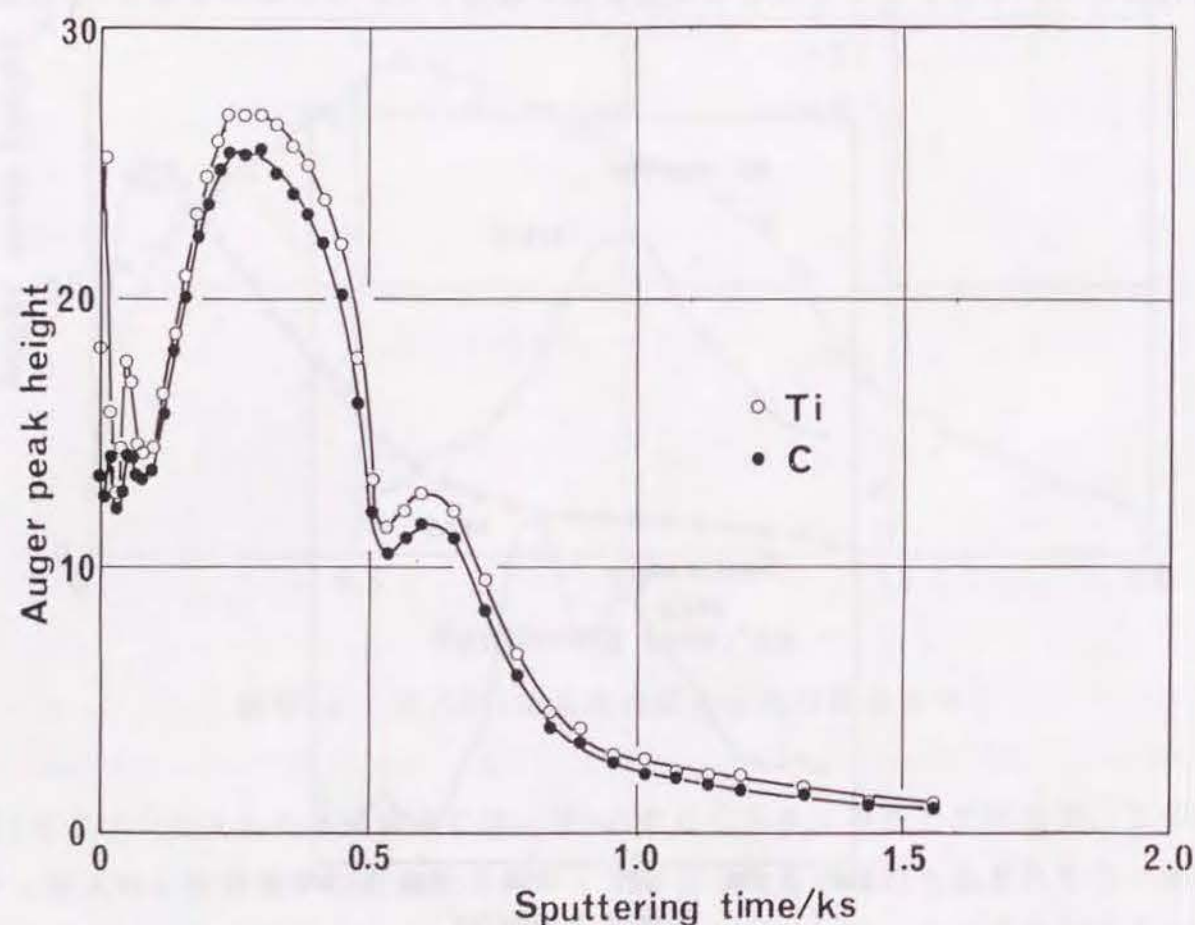


図6.6 900Kで焼鈍した注入鋼基板の深さ方向の組成分布

深さ方向の組成分布を示す。TiとCの深さ方向の分布の形状は一致しており、基板表面に析出したTiCは内部にまでTiCとなって分布していることがわかる。また、TiとCの分布には、約0.1ks、0.3ks、及び、0.6ksの3ヵ所に山が存在する。0.6ksの山はイオン注入時の基板のCの分布に対応しているが、0.3ksの山は新しくできた山である。

図6.7に1250Kまで昇温し、この温度で18ks保持した基板のTiとCの深さ方向の組成分布を示す。TiとNの深さ方向の分布の形状は一致しており、基板表面に析出したTiNは内部にまでTiNとなって分布していることがわかる。また、900Kの場合にみられたTiの3ヵ所の山のうち、0.1ks、及び、0.6ksの2ヵ所の山が消失し、0.3ksに対応する山が残ることがわかった。

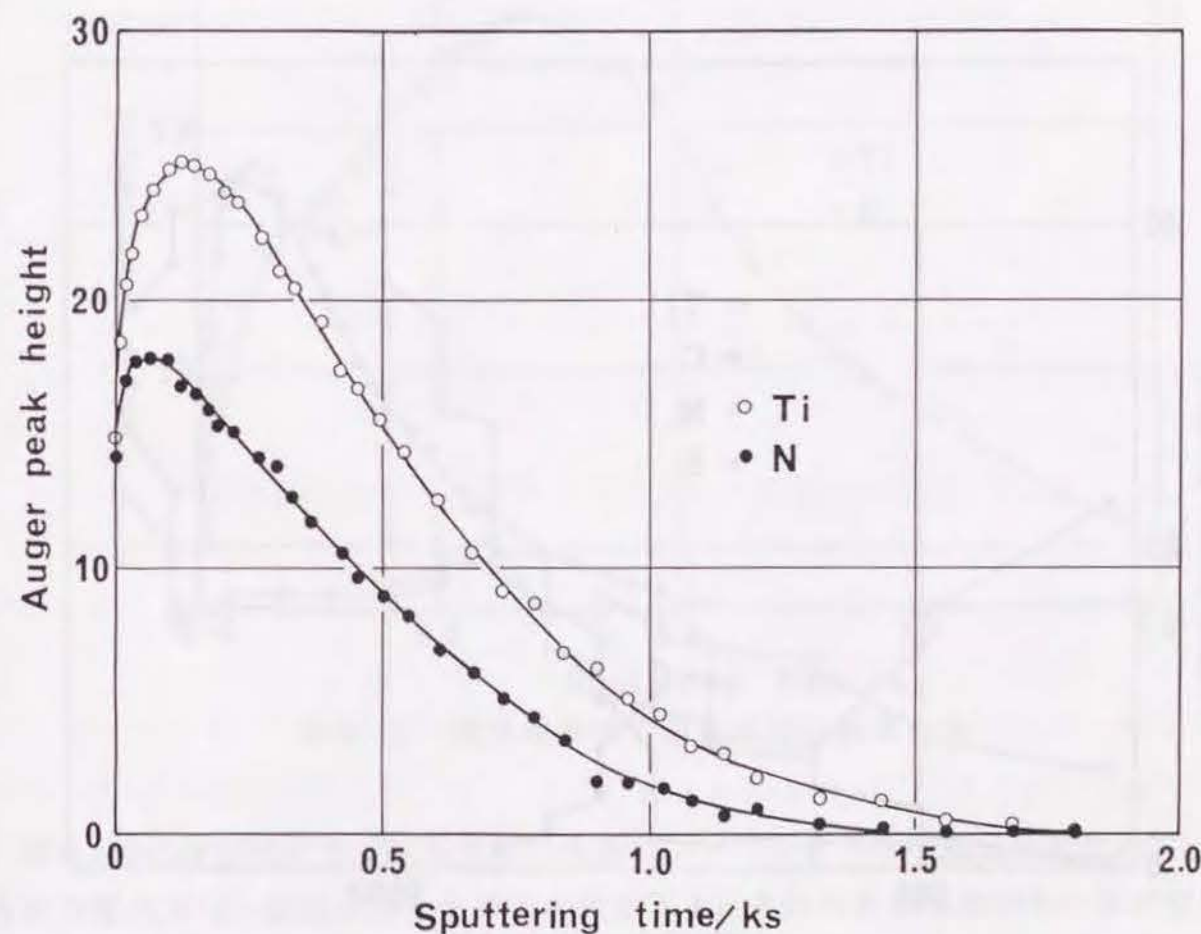


図6.7 1250Kで焼鈍した注入鋼基板の深さ方向の組成分布



### 6.3.4 純鉄基板

純鉄の場合にも、SUS304鋼基板の場合と同様に段階的に昇温しながらAES分析を行なった。図6.8にTi、C、N、Sのオージェピーク高さの温度変化を示す。昇温しはじめると、Cのピーク高さが減少するが、600Kぐらいから増加しはじめる。TiとSは温度上昇と共に徐々に増加する。Cのピーク高さは700K付近で最高となり、750K位から減少しはじめ、代りにNが増加する。900KでCが観測できなくなり、Sが急増する。900Kから1200KまでTiとNは一定の値を保つ。Sの増加も1000Kでとまり、ほぼ一定の値を保つ。1200KでTiとNがふたたび、増加しはじめ、Sが減少する。1250KでTiとNが最大となるが、1250Kで保持し続けると減少していく。一方、Sが増加していく。

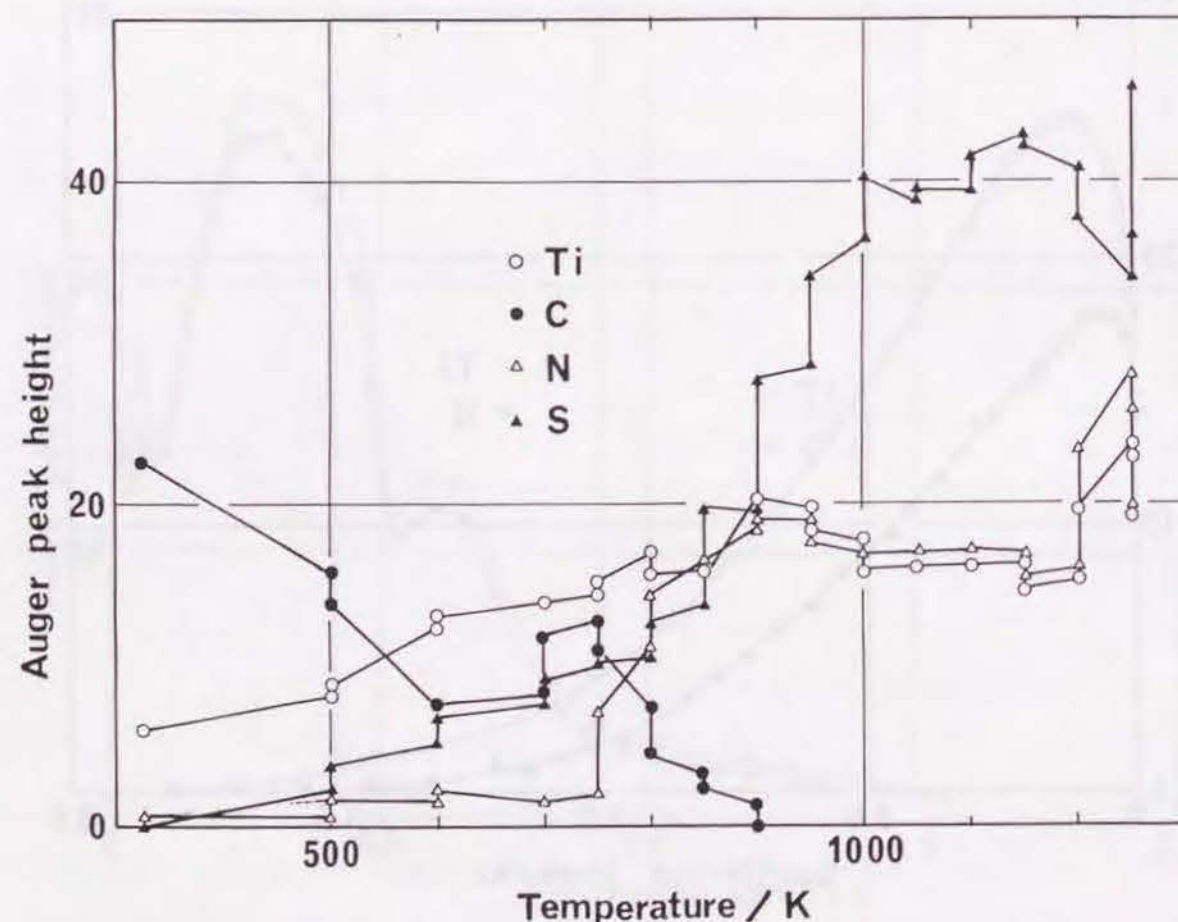


図6.8 注入鉄基板の昇温時の組成変化

図6.9に注入鉄基板の深さ方向のTiとCの各組成変化(オージェピーク高さ変化)を示す。表面から深さ方向に連続的なTiとCの組成変化が観察されるが、その変化の分布の形状はあまり一致していないことがわかる。スパッタ開始後、まず、基板の最表面の近傍にTiとCのピーク高さ変化の山が存在し、つづいて、スパッタリング時間0.1ksの時点でのやや深い所にはCの山が、さらに、0.7ksの時点での深い所にはTiの山が存在する。Cのピーク高さは1.0ksの時点で、その組成がAESの測定限界以下になったために観察できなくなった。このような深さ分布の変化については、その形状が304鋼の変化の形状と同様である。

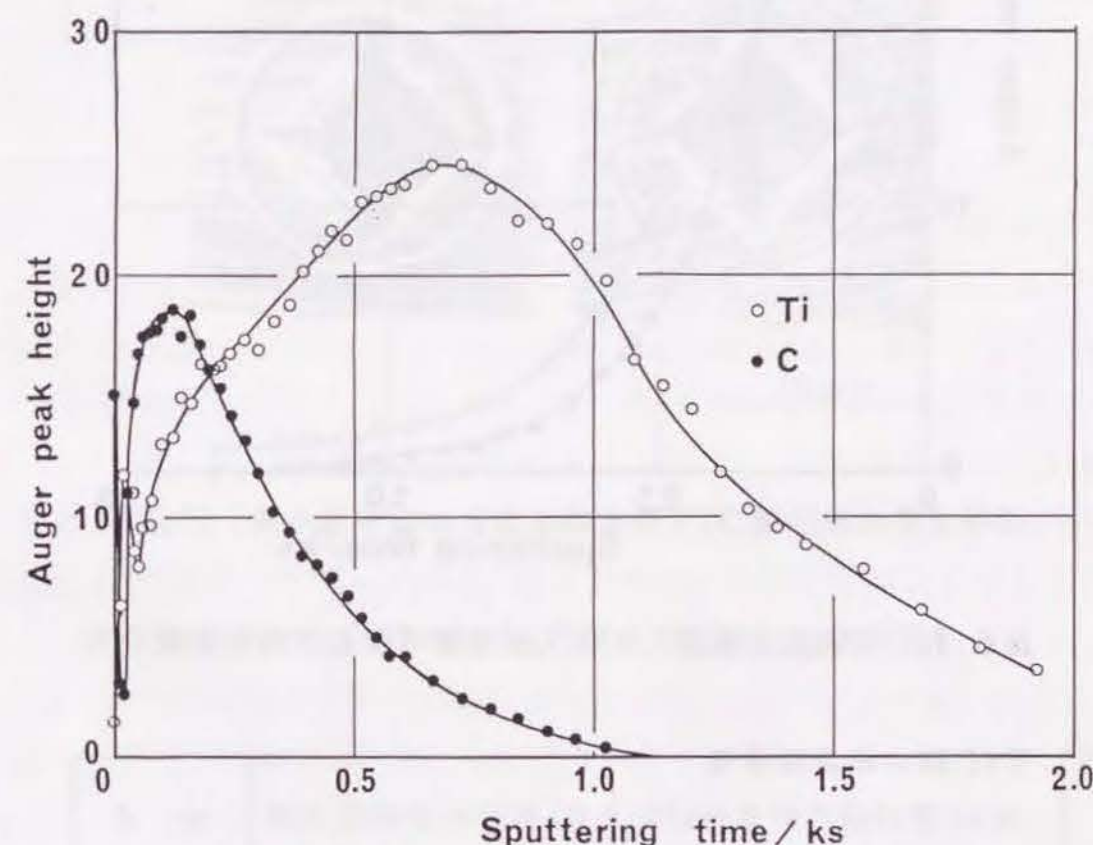


図6.9 注入鉄基板の深さ方向の組成分布

図6.10には1250Kで18ks保持した基板について深さ方向の組成分布を示す。注入基板の深さ方向の組成分布変化に示されたTiとそれ以外の元素の不一致が解消され、TiとNの組成分布変化の形状が一致していることがわかる。このような基板加熱による分布形状の変化は、304鋼と同様の変化であり、Ti注入した純鉄基板表面に析出したTiNは内部にまでTiNとなって分布していることがわかる。



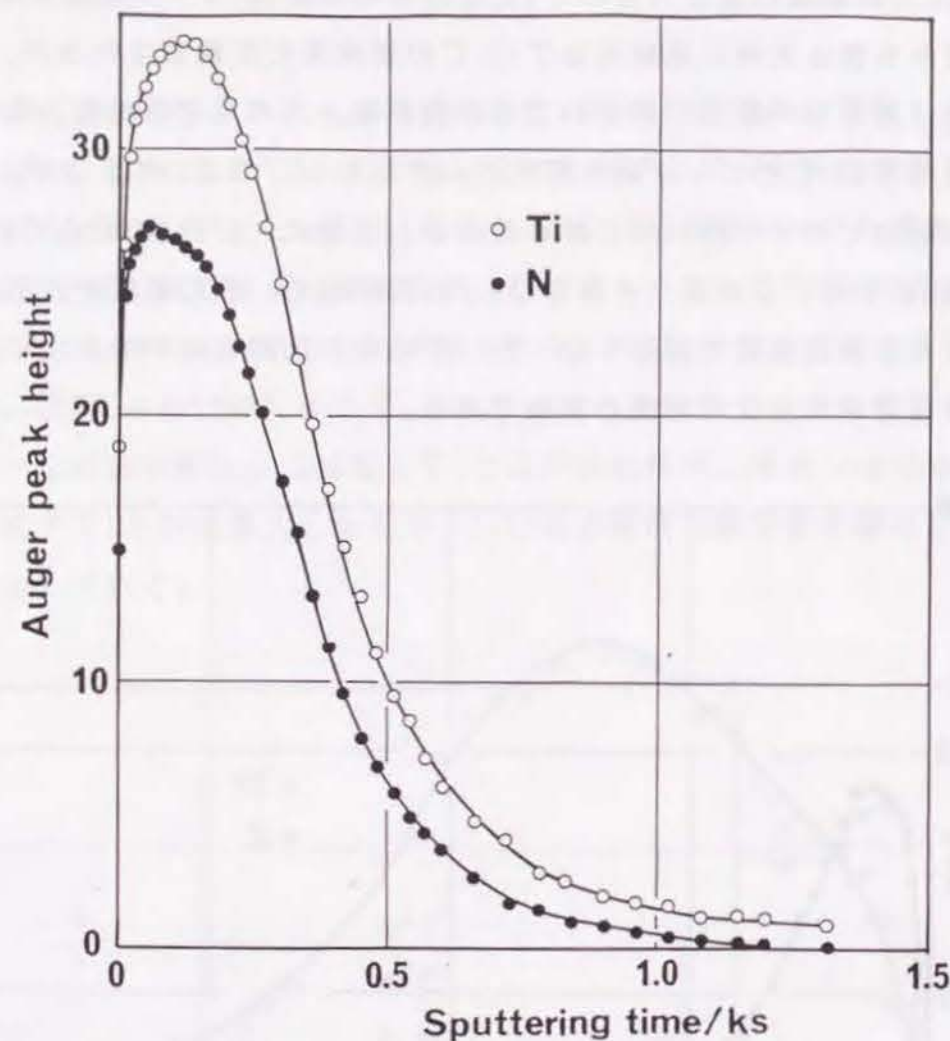


図 6.10 1250 K で焼鈍した注入鉄基板の深さ方向の組成分布

#### 6.3.5 TiC 膜の密着性評価

注入基板上に作製した TiC 膜の密着性を評価するために、まず、第 5 章で用いた熱衝撃試験を行なったが、純鉄と 304 鋼上の TiC 膜の割れの形状は、いずれも、第 5 章で示されたものと同様で、明らかな差というものは観察できなかった。そこで微小硬度計を用いて圧子による TiC 膜の割れ発生挙動を観察した。その結果の一例を図 6.11 に示す。SUS 304 鋼表面に作製した TiC 膜に荷重 30 gf の圧子を垂直に押すことにより、圧痕の周囲に円形の被膜割れが発生している。これらの圧痕割れは、圧痕周辺において皮膜／基板界面にたいして引っ張剥離応力が働き、膜が剥離したも

の<sup>58)</sup>で、いわゆる lateral crack である。注入した場合 (A) には、未注入の場合 (B) に比較して TiC 膜の円形割れの径が小さくなっている。このように圧子荷重を 30 gf まで変化させながら膜の円形割れの挙動を調べた結果を表 6.3 に示す。基板に  $Ti^+$  イオン注入することにより TiC 膜の割れの開始応力は増大し、かつ、一定荷重 30 gf の時の割れの大きさは縮小することがわかる。以上の結果、SUS 304 鋼、及び、純鉄基板に  $Ti^+$  イオン注入処理を施すことにより TiC 膜との密着性が改善されることが示された。

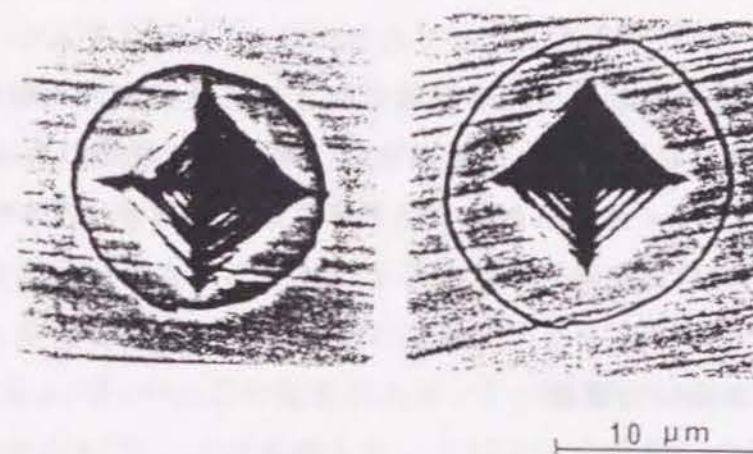


図 6.12 微小圧子による注入鋼上の TiC 膜の割れ発生挙動

表 6.3 圧子荷重と TiC 膜の円形割れの挙動関係

基 板	割れ開始時の荷重 (g)	30 g 荷重時の割れ径 ( $\mu m$ )
未注入鋼	25	13.7
注入鋼	28	13.0
未注入鉄	14	14.5
注入鉄	16	12.3



## 6.4. 考察

### 6.4.1 TiCの表面析出機構

Ti<sup>+</sup>をイオン注入したSUS304鋼と純鉄基板を昇温すると、600Kぐらいから、TiCが表面に析出する。このTiCの析出過程は次のように考えられる。基板表面層にイオン注入により打ち込まれたTiと注入時に巻き込まれたCが、加熱により歪みエネルギーと界面エネルギーを減らすために表面に拡散し、そこで結合してTiC析出層が形成される。

800K以上でTiCが表面析出するSUS321に比べ、注入基板の場合には200K程低温でTiCが表面に析出した。この理由は、表面層に過剰のTiとCの存在による歪みエネルギーの増大やイオン照射による格子欠陥の形成が、TiとCの拡散速度の増加をもたらしたものと考えられる。

### 6.4.2 TiNの表面析出機構

Ti<sup>+</sup>をイオン注入したSUS304基板の温度が1100K以上になると、析出していたTiCが減少し、代りにTiNが表面を被いはじめる。この変化はTiCとTiNの熱力学的安定性から説明できる。1000Kにおける金属1g原子当たりのTiCとTiNの生成自由エネルギー<sup>26)</sup>を比較すると、TiCは-9.87kJで、一方、TiNは-13.9kJであり、TiCよりもTiNのほうが熱力学的に安定であることがわかる。低温では試料表面まで拡散できなかったNが、1000Kぐらいになると拡散しはじめ、表面に到達したNがTiCと反応してTiNが生成されたと考えられる。

SUS321を加熱した場合には、TiCの表面析出しか観測されず、TiNの表面析出はされなかった。これはSUS321中のTi化合物の析出構造から説明できる。SUS321のようにTiを含む鋼中ではTiがCやNと結合してTiCやTiNとTiCが混ざった複合化合物となって析出している<sup>61)</sup>。このTiNとTiCが混合した複合化合物の構造については、TiO<sub>2</sub>を核としてその周囲にTiNが析出し、さらにそのTiNの周囲にTiCが析出していることが報告されている<sup>62)</sup>。すなわち、この複合化合物は、内部の核から外部の層に向かって、TiO<sub>2</sub>、TiN、TiCの3層構造を

形成している。したがって、SUS321を1100Kまで加熱しても、外層のTiCが徐々に分解していくだけで、TiCよりも内層に存在し、かつ、TiCよりも熱力学的に安定なTiNは、分解に到らず、TiCだけが表面に析出し、TiNの表面析出が起これなかったと考えられる。

### 6.4.3 SUS304と純鉄の析出挙動の相違

SUS304鋼と純鉄は、表面析出挙動については、TiCとTiNが安定に存在する温度領域に違いがみられる。TiCの表面析出が始まる温度は、SUS304、純鉄ともに600Kぐらいであるが、TiCが安定に存在する温度範囲は、SUS304よりも純鉄の方が狭く、これに対応してTiNが表面析出しはじめる温度は純鉄の方がSUS304よりも低くなっている。

このような析出温度域の違いは、SUS304と純鉄の組織の違いから説明できる。純鉄はフェライト組織であるのに対して、SUS304はオーステナイト組織である。800Kにおける $\alpha$ -Fe中のCの拡散係数は、 $2.46 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ で、Nの拡散係数は、 $5.39 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ である<sup>63)</sup>。これに対して、SUS304のCの拡散係数は、 $4.81 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり<sup>64)</sup>、Cと同じ不純物元素であるNの拡散係数もCの拡散係数に近い値であると考えられる。したがって、純鉄中の方がSUS304中よりも低温でNが表面に拡散することができ、TiCと反応して、表面にTiNが形成されるものと考えられる。

また、1250Kで保持するとSUS304、純鉄ともTiNは減少傾向となるが、これは、超高真空中で合金を加熱すると、蒸気圧の高い元素や化合物が表面から脱離するためであると考えられる<sup>65)</sup>。

### 6.4.4 TiC膜の密着性改善

微小硬度計による圧痕割れ試験の結果から、Ti<sup>+</sup>イオンを注入した各基板に対してTiC膜の密着性が増加することが明らかになった。Ti<sup>+</sup>イオン注入した基板にTiC膜をイオンプレーティングで作製する際には、基板表面が高温のTi蒸気やプラズマに接触するために基板の表面温度が上昇し、このために基板表面層に存在する注入T



iが膜と基板の界面に拡散してTiCが析出し、この析出したTiCによって膜の密着性が増加したと考えられる。この密着性の増加の機構は、第5章に示したように、SUS321上に作製したTiC膜の密着性が増加する機構と同じ機構、すなわち、蒸着膜と基板界面に析出したTiCの傾斜組成構造による応力集中の緩和機構であると考えられる。

## 6.5 結言

SUS304ステンレス鋼と純鉄にTi<sup>+</sup>イオンを注入し、これらの基板を真空中で加熱し表面の組成と元素の結合状態の変化をAESとXPSで観察するとともに注入基板表面にTiC膜を作製してその密着性を評価した。

- (1) イオン注入されたTi<sup>+</sup>イオンは基板表面から約 $3.0 \times 10^{-8}$ mの付近に金属チタンとして存在する。また、注入時に巻き込まれたCはTiよりも表面近傍に存在する。
- (2) 注入基板を昇温すると、まず、600K位でTiCが表面に析出し、純鉄では750K位から、SUS304では1100K位からTiCが減少し、かわりにTiNがおおいはじめる。さらに昇温するとTiCが消失し、TiNが表面をおおってしまう。
- (3) 打ち込まれたTiは表面に拡散して、注入時に巻き込まれたCや鋼中のNと結合して、TiCやTiNとなって表面をおおう。この時、TiCよりもTiNの方が熱力学的に安定であるために、1100K以上ではTiCは消失し、TiNが析出する。
- (4) 純鉄の方がSUS304よりも低温でTiNが析出する理由は、オーステナイト組織のSUS304よりもフェライト組織の純鉄の方がCやNの拡散速度が速いためである。
- (5) 微小硬度計による圧痕割れ試験の結果から、注入基板に対してTiC膜の密着性が改善できることが示された。

## 第7章 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>焼結体とステンレス鋼の固相接合

### 7.1 緒言

次世代の高温機器用材料として、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に代表される耐熱・耐食性に優れたセラミックスのブロックを金属部品に固相接合した高性能複合材料の開発が行なわれている。この複合体は、大型高温機器の被覆部材や、セラミックスの材料としての特性が金属材料の特性よりも優先される部品など、蒸着による被覆法では対応できない分野で有望とされている。しかしながら、セラミックスのブロックは、金属材料とは異なる高融点焼結体であるために、金属系材料の接合に用いられる溶接という簡便な従来の接手法が応用できず、セラミックス焼結体と金属の固相接合には特殊なプロセスが必要となる。

金属とセラミックスの固相接合法としては、高融点金属法や酸化物溶剤法などが、従来、研究されてきたが、これらの方法は、金属とセラミックスの接合体間に作製した中間層を拡散層や反応層として利用している<sup>7)</sup>。しかしながら、このような中間層を用いた場合には、その作製プロセスが複雑で、また、高温使用環境下では、接合界面での拡散や反応が継続しやすく、中間層の高温耐食性が不安定であり、このために接合強度の低下が起こりやすいという問題点が残っている。一方、中間層を用いずに固相接合体の作製を試みた例としては、アルミナの場合に、厚さ100 $\mu$ mのPtやFeなどの金属箔を高温中でその間に挟んで接合体を作製した報告がある<sup>6)</sup>。しかしながら、ブロック体同士の固相接合に関しては、Nbとの接合例<sup>6,7)</sup>のみで、一般的な構造材料である鉄基合金にアルミナを直接固相接合により作製に成功した例はない。

第2章から第6章まで述べてきたように、TiCの表面析出現象を利用することによりSUS321ステンレス鋼をはじめとする、鉄基合金の基板表面に密着性に優れたセラミックスのスバッタ蒸着膜を作製することに成功した。これは、1100Kの高温でも安定したTiCの薄い析出層を下地合金基板とセラミックス膜との界面に形成させることによりセラミックス膜の密着性を改善する方法である。そこで、本章では、このTiC表面析出現象をアルミナ焼結体と金属との固相接合に応用することにより、高温でも接合界面での構造の劣化が少ないと期待できるセラミックス/金属の固相接合体の直接接合による作製を試みた。



## 7.2 実験方法

実験に用いた試料としては、接合性評価用試料と接合体作製用試料の2種類を準備した。接合性評価試料としては、その片面が半球状の凸型の純度99.9%のアルミナ焼結体の10mm平方の平板と、鉄基合金として、市販の厚さ0.8mmのSUS321ステンレス鋼から10mm平方に切り出したものを用いた。接合体作製用試料として、アルミナについては直径13mm、厚さが5mmの純度99.9%の円盤を用い、一方、ステンレス鋼については、直径13mmの市販のSUS321ステンレス鋼棒から、40mmの長さに切り出した丸棒を用いた。321鋼試料の化学組成を表7.1に示す。平板、丸棒のいずれの321鋼にもTiが含まれており、900K以上の真空中加熱によりTiCが表面析出する。321鋼とアルミナの各試料の表面についてはエメリー紙とダイヤモンドで研磨を行ない、アセトン中で超音波洗浄器を用いて、十分脱脂を行なった。

表7.1 SUS321鋼試料の化学組成 (mass%)

	C	Ti	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
平板	0.04	0.42	0.81	0.93	0.033	0.0006	9.81	17.29
丸棒	0.02	0.20	0.62	1.73	0.033	0.0008	9.45	17.68

接合性評価装置の模式図を図7.1に示す。半球のアルミナと321鋼板を、それぞれ別の加熱ホルダに取り付け、测温用の熱電対をアルミナにはネジ留めし、321鋼にはスポット溶着した。試料を取り付けたホルダーを走査型オージェ電子分光分析器内に設置し、 $10^{-9}$ Torr以下の超高真空まで排気した。この環境下において、アルミナを321鋼板に25kgf/mm<sup>2</sup>の値からで押し付けながら、各試料の裏面から電子線衝撃加熱により5K/sで昇温し、900K、1000K、1100K、及び、1200Kの各所定の温度で3.6ks保持した後、1K/sで降温した。得られた接合体をin-situの超高真

空中で引っ張り破断した。この接合体の破断面である321鋼の表面の組成分布は走査型オージェ電子分光分析器(AES)を用いて観察した。また、破断による試料表面の形状変化については走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。

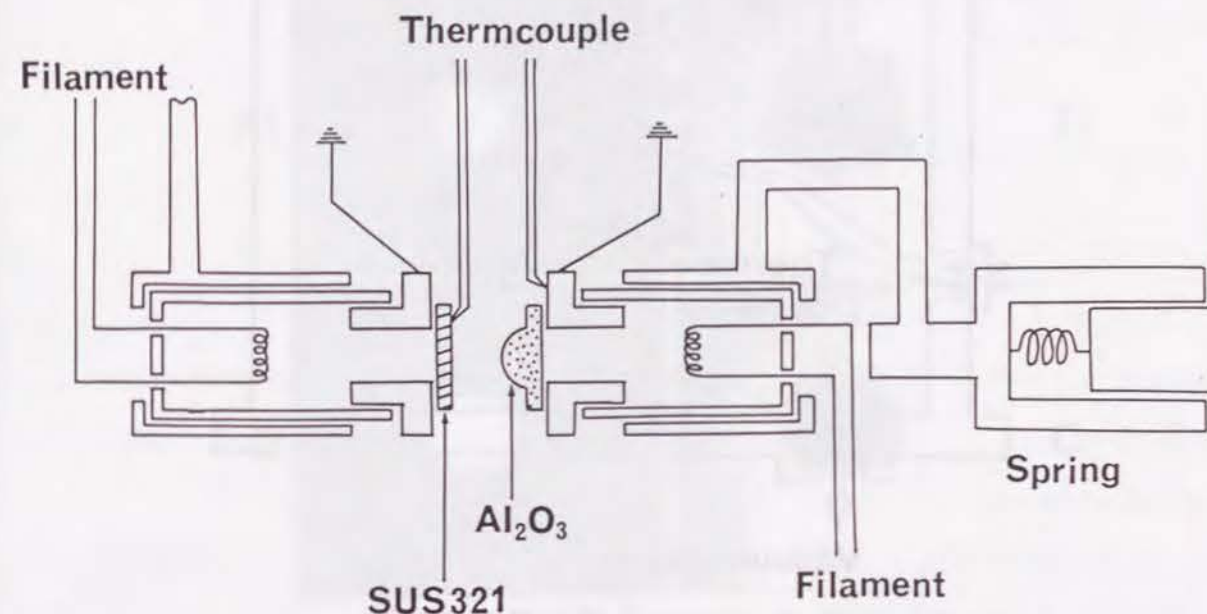


図7.1 接合性評価装置の模式図

接合体作製装置の模式図を図7.2に示す。アルミナの円盤を321鋼製の丸棒ではさみ、测温用の熱電対を321鋼棒のアルミナに近い側面にスポット溶接し、これを真空加圧炉内に挿入した後、0.19kgf/mm<sup>2</sup>、0.26kgf/mm<sup>2</sup>、0.41kgf/mm<sup>2</sup>、及び、0.75kgf/mm<sup>2</sup>の各所定の荷重をかけたまま、 $1 \times 10^{-3}$ Pa以下の真空に引いた。この真空を保持しながら、高周波加熱により約1K/sで昇温し、1100K、1200K、1300K、1400K、1500K、及び、1600Kの各所定の温度で0.6ks保持した後、0.5K/sで降温した。こうして得られた接合体について、その接合強度をインストロン引っ張り試験機を用いてクロスヘッド速度5mm/minで測定した。さらに作製した接合体の接合面に垂直に切り出したものについて、電子線マイクロアナライザー(EPM)により接合界面の組成分析を行なった。



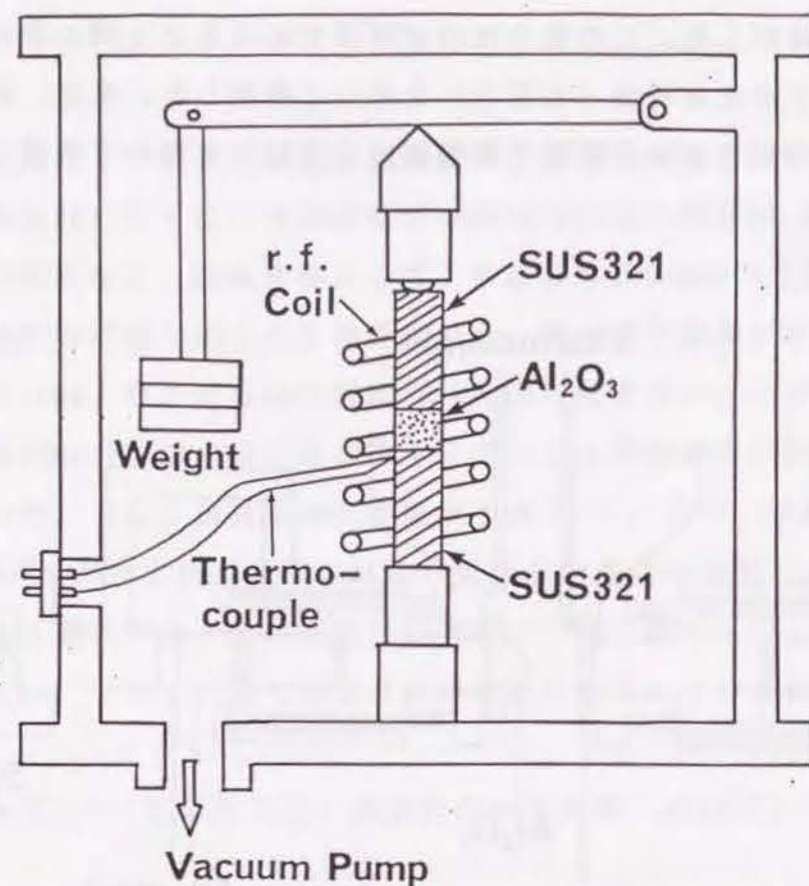


図 7.2 接合体作製装置の模式図

### 7.3 実験結果

#### 7.3.1 接合性

真空中、1000Kにおいて321鋼基板にアルミナ焼結体を押し付けて接合した後、引っ張り破断し、その鋼表面での接合領域をSAMで観察した。図7.3に吸収電流像（ABS）と、Al、O、Ti、及び、Feの各元素の表面分布図を示す。ABSの白い部分とAlとOの分布図が良く一致し、また、TiとCとFeの分布図も良く一致している。TiとCとFeは、AlとOを取り囲むように分布していることがわかる。このTiとCは、真空中加熱により321鋼基板表面に析出したTiCである。また、この部分の321鋼とアルミナの各表面のSEM像を図7.4に示す。321鋼の表面には楕円形状の付着物が存在し、一方、アルミナの表面にはこの付着物と同様の形状の窪みが生じていることが観察される。したがって、図7.3と図7.4から

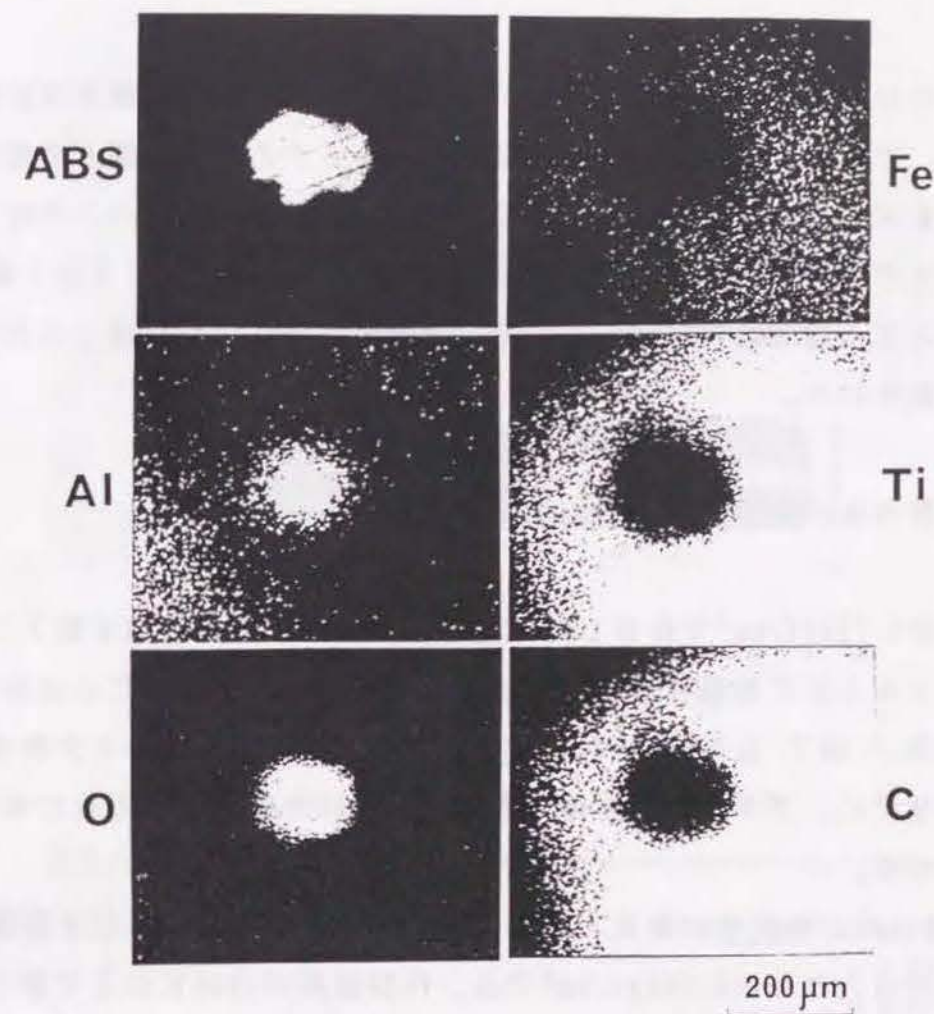


図 7.3 破断後の321鋼基板表面における接合領域のオージェ像

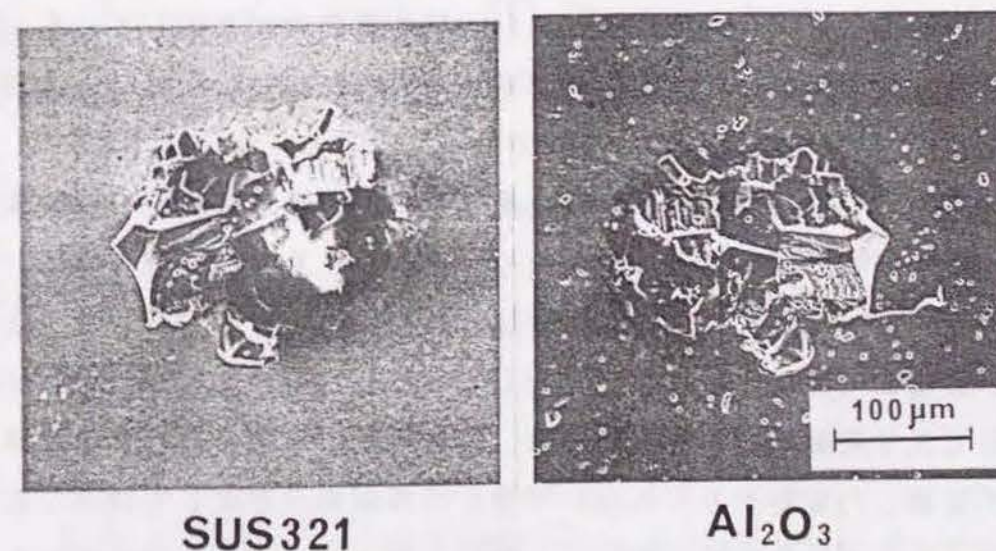


図 7.4 破断後の接合領域のSEM像



321鋼表面の付着物はアルミナの一部が破断により引き契られ鋼表面に残ったものと考えられる。このことは、1000Kの低温でもアルミナと321鋼との接合の可能性があらうことを示している。また、1100K、及び、1200Kでもこのような321鋼基板へのアルミナの付着現象が観察されたが、900Kではアルミナの321鋼への付着は起こらず、321鋼表面には押し付けられたアルミナにより形成されたとみられる窪みだけが観察された。

### 7. 3. 2 接合体の作製と接合力の測定

1200K、荷重0.75kgf/mm<sup>2</sup>で作製した321鋼/アルミナ接合体を図7.5(A)に示す。接合体はアルミナに亀裂等の損傷を起こさずに作製できた。この接合体は引張り強度試験の結果、図7.5(B)に示されるように、321鋼/アルミナ接合体の接合界面では破断せずに、アルミナ焼結体内部で接合面に対して水平方向に破断が生じていることがわかる。

図7.6に接合体の作製時の温度と荷重が接合体の接合強度に及ぼす影響を示す。作製時の荷重が最大となる0.75kgf/mm<sup>2</sup>では、作製温度が1200K以上で接合体を作製することができ、また、それ以下の荷重の0.41kgf/mm<sup>2</sup>、0.26kgf/mm<sup>2</sup>、及び、0.19kgf/mm<sup>2</sup>では、1300K以上で接合体を作製することができた。各荷重とも、接合力の最大となる作製温度は、大体1200Kから1400Kの範囲内に存在している。接合時の荷重の変化は接合体の接合力に相関関係があまりみられない。なお、接合力の最高値は1200K、荷重0.75kgf/mm<sup>2</sup>で2.2kgf/mm<sup>2</sup>であった。

図7.7に荷重0.26kgf/mm<sup>2</sup>で作製した接合体の引っ張り試験後の破断面を示す。破断面の形状は作製時の温度によって異なり、1600K、及び、1500Kでは、破断はアルミナ内部で生じているが、1400K以下では、破断は接合界面でも起き、温度が低下するにつれ、接合面で破断する割合が増加していくことがわかる。しかしながら、各破断面について光学顕微鏡で観察した結果、接合界面で破断した321鋼側の表面には、アルミナが接触した痕跡がみられない平滑な清浄表面が存在していることがわかった。このことは、接合体は接合面において、321鋼とアルミナの各表面がすべて接触して接合していたわけではなく、接触した領域でのみ接合が生じ、さらに、接合体に破断が生じる場合には、すべてアルミナ内部で起きることを示している。

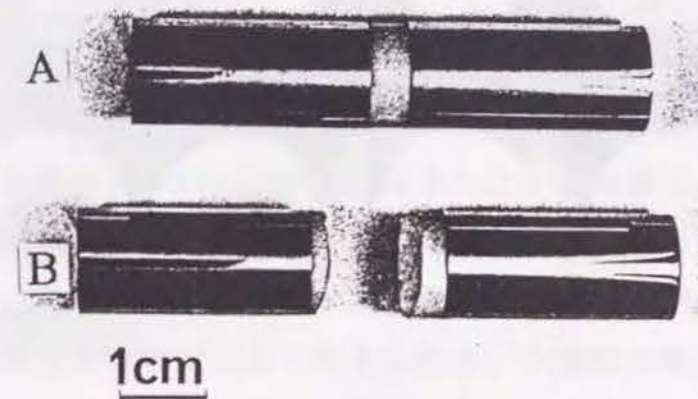


図7.5 321鋼/アルミナ接合体

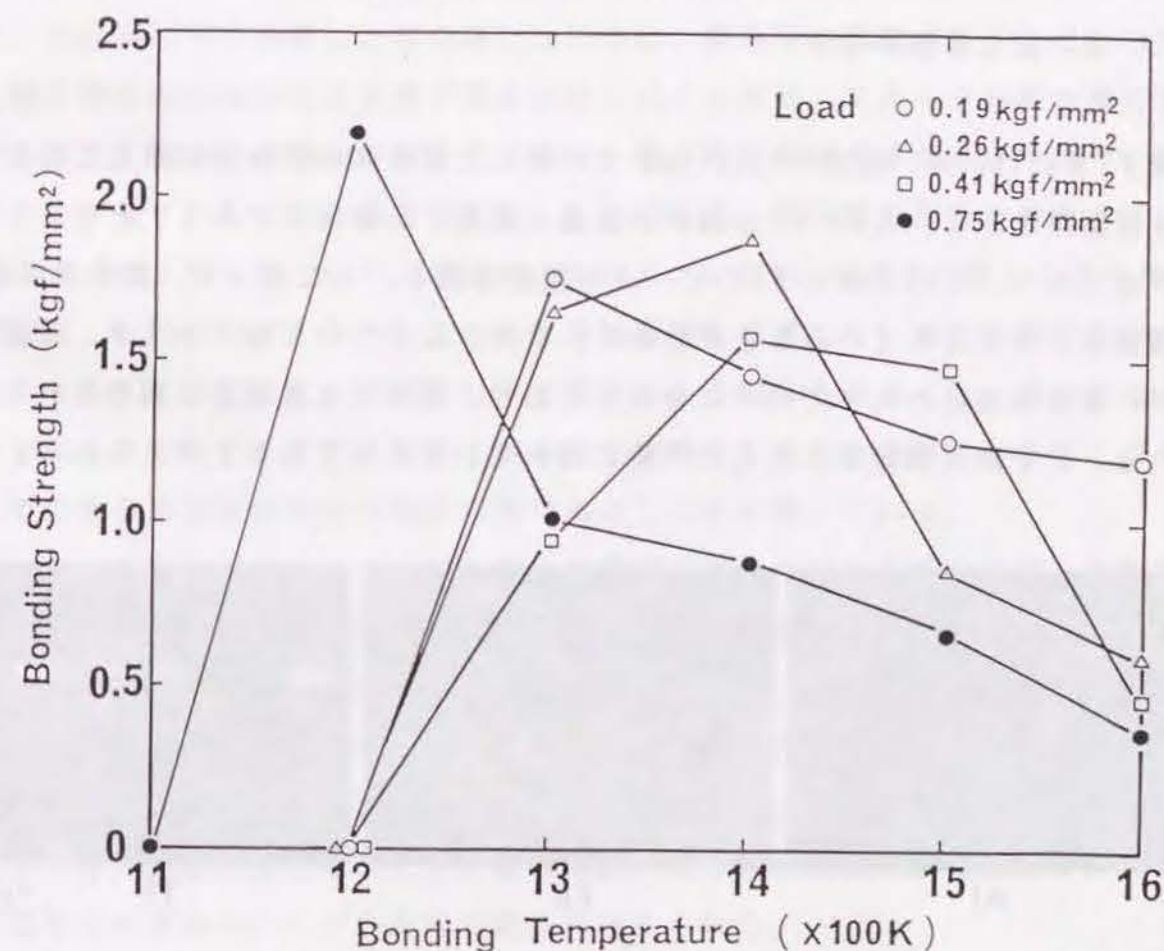


図7.6 接合強度に及ぼす作製時の温度と荷重



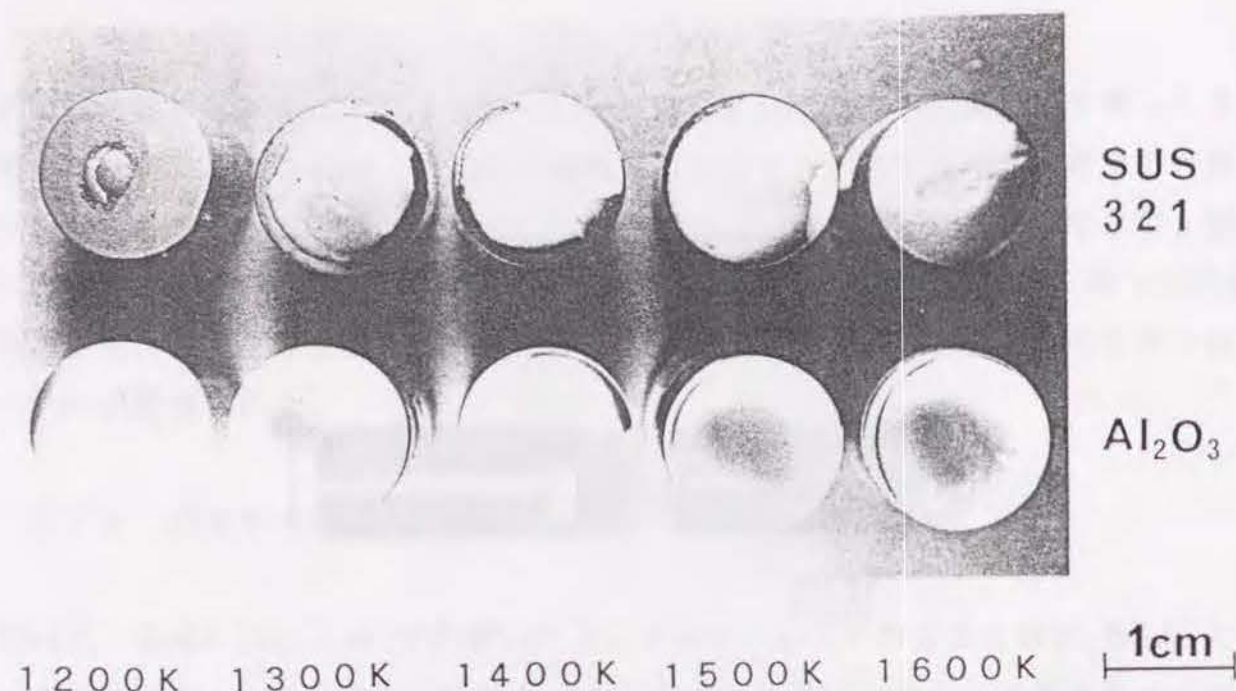


図7.7 接合体の引っ張り強度測定後の破断面

### 7.3.3 接合界面の分析

図7.8に1500K、荷重0.75kgf/mm<sup>2</sup>で作製した接合体の接合面に垂直に行なった組成分析結果を示す。AlとFeの強度が急激に変動する領域がアルミナと321鋼の接合界面であり、この界面にTiのピークが観察される。したがって、接合界面にはTiの濃縮層が形成されていることがわかる。また、Cについてはアルミナ、321鋼、及び、接合界面にわたって均一に分布しており、局所的な濃縮層は観察されなかった。これは、EPMA測定時に生じた汚染に隠れているためであると考えられる。

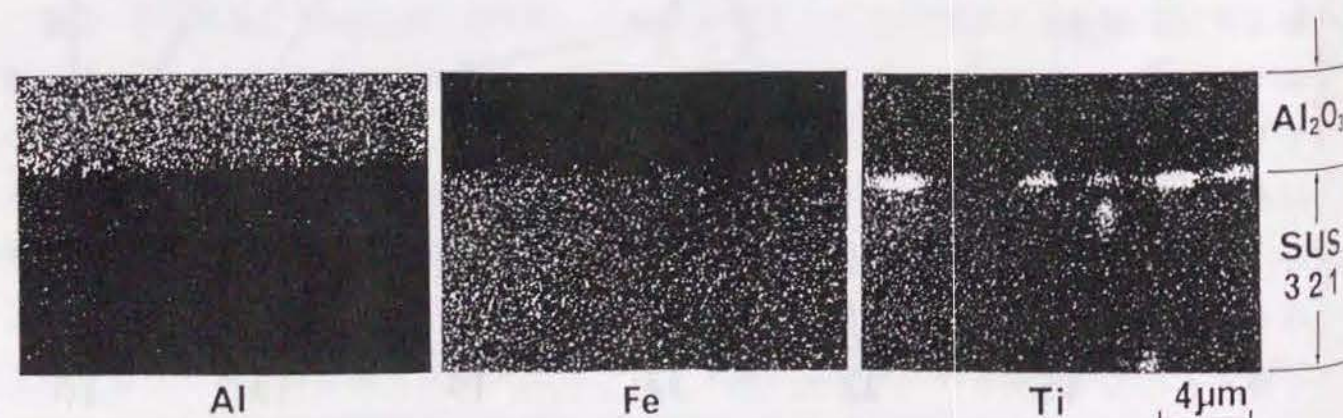


図7.8 接合体の接合方向の面組成分布

## 7.4 考察

### 7.4.1 接合強度

1500K以上の温度で作製した接合体の破断は、アルミナ焼結体内部で起きているにもかかわらず、接合強度は2.2kgf/mm<sup>2</sup>以下であった。この値は、焼結体の破壊強度値<sup>68)</sup>である20~27kgf/mm<sup>2</sup>の1/10以下である。この原因は、321鋼とアルミナの熱膨張率の差により生じた熱応力のためにアルミナ内部に亀裂や割れが入り、アルミナ自体の破壊強度が劣化したためであると考えられる。作製時の温度が1400Kから1600Kと高くなるにつれ、この熱応力が増大してアルミナ組織が破壊されていくためにアルミナの破壊強度が低下していく。したがって、高温で作製した接合体の接合強度は、アルミナと321鋼の界面における接合力ではなく、熱応力により劣化したアルミナの破壊強度を示しているものと考えられる。

一方、1300K以下で作製した接合体については、接合時の温度が低下するにつれ、321鋼の接合面における表面層が塑性変形しにくくなり、アルミナの接合面に完全接触する321鋼表面の領域が減少するので、接合界面領域自体が小さくなり、接合体の接合力が低下するものと考えられる。したがって、完全接触面積を考慮すれば、接合力は実測値よりも高くなり、例えば、1300K、0.19kgf/mm<sup>2</sup>で作製した接合体の接合強度は、6.0kgf/mm<sup>2</sup>となり、この値は接触面積を考慮しない場合の約3倍の値にまで増大する。このことは、1300K以下で接合体を作製する場合には、接合界面での平滑性を向上させてアルミナと321鋼が完全接触する面積を増加させることができれば、その接合体の接合強度が増大可能であることを示唆している。

以上のことから、アルミナ/321鋼の固相接合体を作製する場合には、作製時の温度が高い場合には、321鋼の接合面での塑性変形が容易になることで完全に接触する面積が増加し、このために接合力が増加するが、さらに高温になると、熱膨張率の差により熱応力が増大するので、アルミナの組織が劣化することにより接合強度が低下する。したがって、1300K前後の温度で接合力が最大となったのは、接合温度上昇に伴う完全接触面積の増加による接合強度の増加と熱応力増大によるアルミナの強度の低下との兼ね合いによるものであると考えられる。



#### 7.4.2 接合機構

作製したアルミナと321鋼の接合体の接合界面にはTiの濃縮層が形成していることがEPMAにより観察された。第2章で示したように、アルミナを高周波マグネトロンスパッタ法で蒸着した321鋼を真空中で加熱すると、アルミナ皮膜と321鋼の界面にTiCが析出することがわかった。このことから、接合体の場合にも、接合界面に濃縮したTiはTiCとして存在しているものと考えられる。

接合界面へのTiCの析出機構は、第2章で示したアルミナ蒸着皮膜と321鋼の界面にTiC析出する場合と同様である。析出したTiC層は成長していき、こうして図7.9に示すように接合界面に存在する隙間を埋めていく。界面を充填し終わると、さらに、アルミナ中に存在する空隙内へ成長していく。すなわち、321鋼側からアルミナ側へと析出したTiC層が、アルミナに対して投錨作用を及ぼすものと考えられる。また、析出したTiCはアルミナと反応して、Al-O-Tiという結合が形成される。したがって、投錨作用とこの結合により接合構造が一層強化され、強固なアルミナ/321鋼接合体が得られたものと考えられる。

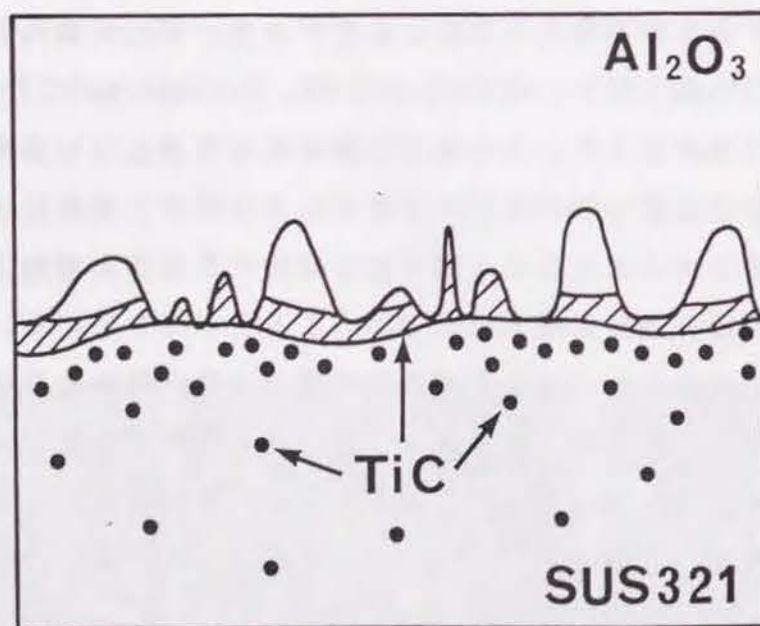


図7.9 接合機構の模式図

#### 7.5 結 言

真空中で加圧しながら加熱することでアルミナと321鋼の固相接合体を作製するとともに、接合強度の測定と接合機構の検討を行なった。

- (1) 1200K 以上で接合体を容易に作製することができ、その接合強度は1200Kから1400Kの範囲で最大となった。
- (2) 接合体の接合界面をEPMAで分析したところ、界面にTiの濃縮層が観察された。このTi層はTiCの析出層であると考えられる。
- (3) 接合界面に析出したTiCが、アルミナ焼結体と321鋼とをつなぐ強固な糊として作用することがわかった。
- (4) TiC表面析出現象がアルミナと金属との固相接合にも応用可能であることが示された。



現在、金属系材料の作動温度の限界を高めるためにセラミックスを被覆・接合した金属・セラミックス複合化材料の開発が注目されている。この複合化材料はセラミックスの持つ優れた高温耐食性と金属の持つ強靱性の両者を兼ね備える高性能耐熱材料となることができる。しかしながら、金属とセラミックスという異なる材料の同士の接合を可能にするためには、それぞれの表面、あるいは、接合界面における改質法や制御技術が重要となる。

本研究では、表面析出現象を制御して表面や界面を改質することにより、金属系材料に対するセラミックスの被覆膜の密着性や固相接合の強度を高めることを試み、優れた高温特性を持つ高性能複合化材料の開発をめざした。このことを主題として、その研究結果を第2章から第7章にわたって述べてきたが、それらを要約すれば下記の通りである。

第1章は序論であって、本研究の着眼点について述べ、本論文の構成を示している。高温材料の動向に着いて述べることにより、セラミックコーティングの必要性を示した後、セラミックス・金属複合材料の問題点を取り上げ、この問題点解決に有望のキイテクノロジーである表面析出現象についてその基礎を述べることにより、本研究の位置付けを明らかにした。

第2章では、市販のステンレス鋼（SUS321とSUS304）上に高周波マグネトロンスパッタ法により $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を作製し、これを真空中で加熱急冷することで $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性を検討した。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とステンレス鋼の界面組成を分析し、密着性に及ぼす因子を検討した。その結果、以下の結論が得られた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を蒸着したステンレス鋼を真空中で焼鈍すると、304鋼上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は剥離したが、321鋼上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は無傷であった。このことから321鋼上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は、304鋼上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜よりも密着性が優れていることが示された。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を蒸着した321鋼を加熱後、深さ方向の組成分析と化学結合状態分析をAESとXPSを用いて分析した。その結果、TiCが $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と321鋼の界面、321鋼側の界面近傍に析出し、さらに $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜内にも成長していた。析出したTiCは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜に対して、Al-O-Ti結合を形成し、投錨作用を及ぼし、さらに、界面近傍に応力緩和作用のある傾斜組成層を形成したりすることにより、SUS321上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密



着性が向上したことがわかった。

第3章では、Tiをいずれも含有する2種類の鉄基合金（14Cと47C）上に高周波マグネトロンスパッタ法により $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を作製し、これらを真空中で焼鈍することで $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性を析出物の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜に及ぼす影響とその機構を調べた。その結果、以下の結論が得られた。47C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は剥離したが、14C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は健全であった。このことからTiCの表面析出する14C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は、グラファイトの表面析出やSの表面偏析が起こる47C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜よりも密着性が優れていることが示された。TiCが $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と14Cの界面、14C側の界面近傍に析出し、さらに $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜内にも成長していることがわかった。14C上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の密着性向上の機構は、析出したTiCによって生じる、Al-O-Ti結合、投錨効果、及び、傾斜組成層による応力緩和の3点である。一方、47Cと $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の界面に析出するグラファイトは体積膨脹を伴うので、膜が破壊され、47Cと $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の界面に偏析するSはAl-O-Fe結合を破壊するので、膜が熱応力に敏感になった。

第4章では、ステンレス鋼上に高周波マグネトロンスパッタ法により窒化物系セラミックスの $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を作製し、これらを真空中で加熱冷却することで $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の密着性を調べた。さらに、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜とステンレス鋼の界面組成を分析し、密着性に及ぼす因子を検討した。その結果、以下の結論が得られた。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を蒸着したステンレス鋼を焼鈍した結果、304鋼上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は剥離したが、321鋼上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は健全であった。このことから、321鋼上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は、304鋼上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜よりも密着性が優れていることがわかった。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を蒸着した321鋼を加熱後、深さ方向の組成分析と化学結合状態分析を行なった結果、鋼内部から拡散してきたTiとCが、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜とSUS321鋼基板との界面とその近傍にTiCとして析出し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜内へ成長して過程で、一部のTiが $\text{Si}_3\text{N}_4$ と反応してTiNが生成した。このようなTiC析出が $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜に対して、結合継ぎ手となるTiNの反応層が形成されたり、応力緩和の傾斜組成層を形成したりすることにより、321鋼上の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の密着性が向上した。

第5章では、304鋼、321鋼、及び、TiCを表面析出させた321鋼の3種類の基板の表面にTiC膜をイオンプレーティング法により作製した後、熱サイクル試験によって、TiC膜の密着性を評価するとともに、膜の密着性に及ぼす基板と膜

との界面の組成分布の影響について検討した。熱サイクル試験の結果、TiC膜に生じた割れの形状を評価することにより、膜の密着性は、その基板を、熱処理した321鋼、321鋼、304鋼とした順に優れていた。熱処理した321鋼とその表面に作製したTiC膜との間には傾斜組成層が存在しており、この層が熱応力の緩和に寄与していることが簡単なモデルを用いて示された。321鋼上にTiC膜を作製した場合には、熱サイクル試験中に傾斜組成層が形成されるために層が厚くならず、したがって、TiC膜の密着性は、304鋼上の膜よりは優れたものになったが、熱処理した321鋼上の膜よりも劣ったものになった。

第6章では、Ti<sup>+</sup>を含有しない304鋼と純鉄にTi<sup>+</sup>イオンを注入し、これらの基板を真空中で加熱し表面の組成と元素の結合状態の変化をAESとXPSで観察するとともに注入基板表面にTiC膜を作製してその密着性を評価した。注入基板を昇温すると、まず、600K位でTiCが表面に析出し、純鉄では750K位から、304鋼では1100K位からTiCが減少し、かわりにTiNがおおい始める。さらに昇温するとTiCが消失し、TiNが表面をおおってしまう。打ち込まれたTiは表面に拡散して、注入時に巻き込まれたCや鋼中のNと結合して、TiCやTiNとなって表面をおおう。この時、TiCよりもTiNの方が熱力学的に安定であるために、1100K以上ではTiCは消失し、TiNが析出する。純鉄の方が304鋼よりも低温でTiNが析出する理由は、オーステナイト組織の304鋼よりもフェライト組織の純鉄の方がCやNの拡散速度が速いためである。微小硬度計による圧痕割れ試験の結果から、注入基板に対してTiC膜の密着性が増加することが示された。

第7章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体と321鋼の固相接合体を作製するとともに、接合強度の測定と接合機構の検討を行なった。1200K以上で接合体を容易に作製することができ、その接合強度は1200Kから1400Kの範囲で最大となった。接合体の接合界面をEPMAで分析したところ、界面にTiの濃縮層が観察された。このTi層はTiCの析出層であると考えられる。接合界面に321鋼内部からTiCが析出し、さらに $\text{Al}_2\text{O}_3$ 内部へと侵入することによる投錨作用、及び、Al-O-Ti結合の形成により、固相接合体を作製することができた。

第8章で本研究で得られた知見を総括する。



## 参考文献

- 1) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食，丸善(1982) 4.
- 2) W. Betz: *Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion*, Appl. Sci. Publ. Ltd. (1978) 185.
- 3) 田中良平：防食技術，25 (1976) 233.
- 4) 中村一男：金属，48 (1978) 13.
- 5) D. M. Mattox and J. E. McDonald: J. Appl. Phys., 34 (1963) 2493.
- 6) D. M. Mattox: Electrochem. Tech., 9 (1964) 295.
- 7) P. Benjamin and C. Weaver: Proc. Roy. Soc., A274 (1963) 267.
- 8) K. Kendall: J. Phys. D, 4 (1971) 1186.
- 9) C. Weaver and D. T. Parkinson: Phil. Mag., 22 (1970) 377.
- 10) P. Benjamin and C. Weaver: Proc. Roy. Soc., A261 (1961) 516.
- 11) 土佐正弘，吉原一紘，新居和嘉：日本金属学会誌，50 (1986) 915.
- 12) L. J. Maissel and R. Glang ed., : *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill (1970)
- 13) P. Benjamin and C. Weaver: Proc. Roy. Soc. 254A (1960) 163.
- 14) K. Kuwahara, H. Hirata and N. Umemoto: *Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings*, 198, ed. K. L. Mittal, ASTM, 1978.
- 15) S. S. Chiang, D. B. Marshall and A. G. Evans: *Surface and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems*, Proc. the 17th Univ. Conf. in Ceramics, (1980) 603.
- 16) 土佐正弘，吉原一紘，新居和嘉：表面科学，5 (1984) 136.
- 17) 高塩治男：表面科学，4 (1983) 2.
- 18) C. Econmos and W. D. Kingery: J. Amer. Ceram. Soc., 36 (1953) 229.
- 19) 高塩治男：日本金属学会会報，24 (1985) 113.
- 20) P. Wynblatt and R. C. Ku: Surface Sci., 65 (1977) 511
- 21) D. McLean: *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford (1957) 116
- 22) H. J. Grabke, W. Paulitschke, G. Tauber and H. Viefhaus: Surface Sci., 63 (1978) 31
- 23) R. H. Fowler and E. A. Guggenheim: *Statistical Thermodynamics*, Univ. Press, Cambridge (1956) 429



- 24) H. J. Grabke, H. Viefhaus und G. Tauber: Arch. Eisenhüttenw., 49 (1978) 391.
- 25) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 43 (1979) 409.
- 26) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metalurgical Thermochemistry*, 5th Ed., Pergamon Press (1979).
- 27) R. H. Stulen and R. Bastasz: J. Vac. Sci. Technol., 16 (1979) 940.
- 28) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 47 (1983) 941.
- 29) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 46 (1982) 963.
- 30) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 46 (1982) 494.
- 31) Physical Electronics Industries Inc., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, (1976) 47.
- 32) C. J. Powell, N. E. Erickson and T. N. Madely: J. Electron Spectr., 17 (1976) 361.
- 33) J. Drowart, G. Demaria, R. P. Burns and M. G. Inghram: J. Chem. Phys., 32 (1960) 1366.
- 34) 神山雅英: 薄膜ハンドブック, オーム社, (1983) 176
- 35) C. C. Chang: Characterization of Solid Surfaces, Ed. by P. F. Kane and G. B. Larrabee, Plenum, New York (1974) 509.
- 36) J. H. Swisher: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968) 2433.
- 37) Metals Reference Book, Ed. by C. J. Smith, 5th Ed., (1976) 860.
- 38) P. Moulin, A. M. Huntz and P. Lacomb: Acta Met., 27 (1979) 1431.
- 39) N. A. Stolwijk, M. van Gend and H. Bakker: Phil. Mag. A, 42 (1980) 783.
- 40) ゲー・ヴェ・サムソノフ: 遠藤啓一訳, 最新酸化物便覧, 日ソ通信社, (1979) 126
- 41) 長谷川正義: ステンレス鋼便覧, 日刊工業新聞社, (1976) 211
- 42) K. L. Chopra: J. Appl. Phys., 37 (1966) 3405.
- 43) T. A. Mantyla, P. J. M. Vuoristo, A. K. Telama and P. O. Kettunen: Thin Solid Films, 126 (1985) 43.
- 44) M. Yoshitake, M. Tosa and K. Yoshihara: Thin Solid Films, 172 (1989) 35.
- 45) E. D. Whitney: Powder Metall. Inter., 10 (1978) 16.
- 46) 池田雄二, 土佐正弘, 木村隆, 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 51 (1987) 839
- 47) *Metals Handbook*, 1948 Ed., ASM (1948) 1255.
- 48) S. Mrowec: *Defects and Diffusion in Solids*, Elsevier Sci. Pub. Co., (1980) 400

- 49) 日本金属学会編: 金属データブック改定2版, 丸善 (1984) 26.
- 50) 浜野建也編: ファインセラミックスハンドブック, 朝倉書店, (1984) 554.
- 51) R. F. Bunshsh and A. C. Raghuram: J. Vac. Sci. Tech., 9 (1972) 1385.
- 52) R. F. Bunshsh and A. C. Raghuram: J. Vac. Sci. Tech., 9 (1972) 1389.
- 53) 武井厚, 小泉裕, 新居和嘉, 山崎道夫: 防食技術, 31 (1982) 208.
- 54) データブック高融点化合物便覧, 日ソ通信社, (1977) 211.
- 55) D. L. Douglass: J. Less Com. Metals, 5 (1963) 151.
- 56) J. L. Vossen, J. J. O'Neill, Jr., O. R. Mesker and J. A. James: J. Vac. Sci. Tech., 14 (1977) 85.
- 57) 斎藤一男: 表面, 22 (1984) 361.
- 58) 岩木正哉, 吉田清太: 表面科学, 2 (1981) 212.
- 59) C. R. Brundle, J. J. Chuang and K. Wandelt: Surface Sci., 68 (1977) 459
- 60) G. J. Coyle, T. Tsang and I. Adler: Surface Sci., 112 (1981) 197
- 61) 今井勇之進, 増本量: 日本金属学会会報, 1 (1962) 411.
- 62) 黒沢文夫, 田口勇, 谷野満, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, 45 (1981) 63.
- 63) R. B. McLellan, *et al.*: Trans. AIME, 233 (1965) 1938.
- 64) R. P. Agarwala, M. C. Naik, M. S. Anand and A. R. Paul: J. Nucl. Mater., 36 (1970) 41.
- 65) R. K. Wild: Corr. Sci., 14 (1974) 575.
- 66) J. T. Klomp: Amer. Ceram. Soc. Bull., 51 (1972) 683.
- 67) S. Morozumi, M. Kikuchi and T. Nishino: J. Mater. Sci., 16 (1981) 2137.
- 68) 浜野建也編: ファインセラミックスハンドブック, 朝倉書店, (1984) 259.



## 発 表 論 文 題 目

### 第2章

※表面析出現象を利用したステンレス鋼上のアルミナコーティング膜の密着性の改善  
日本金属学会誌第50巻第10号915頁に掲載

### 第3章

※Effect of Precipitation of Titanium Carbide on Adherence of Alumina Film  
on Steels  
Thin Solid Films第177巻107頁に掲載

### 第4章

※Improvement of Adhesion of Ceramic Films  
Proceedings of Surface Engineering International Conference 379頁に掲載

### 第5章

※SUS304, SUS321ステンレス鋼表面に蒸着したTiC膜の密着性  
表面科学第5巻第2号42頁に掲載

### 第6章

※Ti<sup>+</sup>イオン注入したSUS304ステンレス鋼と純鉄におけるTiCとTiNの析出挙動  
日本金属学会誌第49巻第11号988頁に掲載

※Tiイオン注入した純鉄および鉄基合金表面の微細構造と炭化チタンコーティング  
膜との密着性  
日本金属学会誌第53巻第4号393頁に掲載

### 第7章

※Solid State bonding of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SUS321 Stainless Steel Using the Surface  
Precipitation Behavior of TiC  
Proceedings of the MRS international Meeting on Advanced Materials  
第8巻171頁に掲載

※炭化チタンの表面析出現象を利用したアルミナとSUS321ステンレス鋼の固相接合  
表面科学第8巻第4号254頁に掲載



## 謝 辞

本研究をとりまとめるにあたり、御多忙中の中、懇切丁寧なる御指導をいただいた、京都大学工学部小野勝敏教授に心から感謝の意を表します。

さらに、本論文作製に関して貴重な御教示を賜った京都大学工学部小岩昌宏教授、ならびに村上正紀教授に深謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、あたたかい御助言を賜った京都大学工学部近藤良夫名誉教授に深くお礼申し上げます。

本論文の一連の研究は科学技術庁金属材料技術研究所において遂行したものであり、とりまとめの機会をいただき、温かい御助言と御鞭撻をいただいた所長新居和嘉博士に謹んで感謝の意を表します。

本研究の遂行期間中の直属の上司であった研究部長吉原一紘博士には絶えず御指導、御教示を頂きました。ここに、厚くお礼を申し上げます。

また、多くの御助言、及び、御援助をいただいた研究室長池田雄二博士、研究室長武井厚博士、研究室長斉藤一男博士、および、吉武道子研究員の各位に心よりお礼を申し上げます。